

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 8, 2022

Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021)

Предисловие к специальному выпуску журнала

В. А. Сафонов, М. А. Воротынцев, А. Д. Давыдов, А. Г. Кривенко, Й. Ульstrup 431

К 85-летию публикации в СССР книги Я. Гейровского “Полярнографический метод. Теория и практическое применение”

В. Ю. Котов, В. К. Лауринавичюте 433

Электрокаталитическое восстановление диоксида углерода до муравьиной кислоты на газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi в водных средах (обзор)

В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, О. П. Таран 443

Композиты на основе титаната лития и углеродных наноматериалов как аноды для литий-ионных аккумуляторов

И. А. Стенина, Т. Л. Кулова, А. В. Десятов, А. Б. Ярославцев 456

Фотоэлектроокисление метанола на гематитовых пленках, модифицированных TiO₂, Bi и Co

В. А. Гринберг, В. В. Емец, Н. А. Майорова, А. А. Аверин, М. В. Цодиков, Д. А. Маслов 466

Учет размерного эффекта и отсутствия резкой границы между поверхностью и объемом в процессах образования зародышей при электрокристаллизации

Ю. Д. Гамбург 476

Электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора

*Айдар М. Кучкаев, А. В. Сухов, Айрат М. Кучкаев, С. А. Зиганишина, В. М. Бабаев,
А. Т. Губайдуллин, А. Б. Добрынин, И. Р. Низамеев, Р. Шривастава, С. Лавате,
О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров* 480

ПРЕДИСЛОВИЕ К СПЕЦИАЛЬНОМУ ВЫПУСКУ ЖУРНАЛА

DOI: 10.31857/S0424857022080102



30 июля 2021 г. ушел из жизни Олег Александрович Петрий – выдающийся советский и российский электрохимик, ученый мирового уровня, профессор и один из старейших сотрудников Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Чтобы особым образом отметить огромный вклад О.А. Петрия в современную науку, редколлегия журнала “Электрохимия” (“Russian Journal of Electrochemistry”) приняла решение организовать специальный выпуск журнала, посвященный его памяти. О правильности этого решения свидетельствует тот факт, что на приглашение принять участие в спецвыпуске, несмотря на предложенные редколлгией весьма сжатые сроки подготовки рукописей, откликнулось большое число специалистов как из нашей страны, так и из зарубежных стран. В результате оказалось, что полученные рукописи невозможно опубликовать в одном номере и, таким образом, спецвыпуск и его отдельные статьи будут занимать несколько номеров журнала (каждая статья, подготовленная

для спецвыпуска, будет сопровождаться соответствующей сноской).

О.А. Петрий родился 24 августа 1937 г. в г. Краснодаре. После окончания средней школы он поступил на Химический факультет МГУ, а после его окончания – в аспирантуру на кафедру электрохимии. Вся дальнейшая его научная, педагогическая и научно-организационная деятельность связаны с кафедрой электрохимии. Здесь он защитил кандидатскую и докторскую диссертации, прошел путь от младшего научного сотрудника до профессора и заведующего кафедрой. Учениками О.А. Петрия защищено 36 кандидатских и 7 докторских диссертаций, он автор около 400 статей в реферируемых научных журналах, 8-ми учебников, более 15-ти обзоров, посвященных актуальным проблемам электрохимии, обладает очень высоким индексом цитирования (более 8000 по базе Web of Science). Международное электрохимическое общество (ISE) в знак международного признания выдающихся научных достижений в области фундаментальной электрохимии присудило О.А. Петрию одну из своих наиболее престижных наград – Памятную медаль им. А.Н. Фрумкина (Frumkin Memorial Medal).

Олега Александровича можно считать прямым учеником одного из авторитетнейших физико-химиков XX века, основоположника большого числа направлений современной электрохимии, основателя Института электрохимии АН СССР и кафедры электрохимии в Московском университете академика Александра Наумовича Фрумкина.

С самого начала научной деятельности Олег Александрович проявил себя как умелый экспериментатор и инициативный исследователь, стремящийся глубоко вникнуть и до конца разобраться в природе и закономерностях изучаемых явлений, процессов, реакций. Следует отметить широкий диапазон тематик научных направлений, в которые О.А. Петрий внес принципиальный вклад. К ним можно отнести исследования, выполненные им на начальном этапе научной деятельности. Это работы по применению Фрумкинской теории замедленного разряда, к реакциям восстановления ряда анионов и экспериментальное обоснование широко известной в мировой электрохимии Фрумкинской поправки (Frumkin

correction), позволившей объяснить уменьшение тока восстановления анионов с ростом перенапряжения.

Большой интерес Олега Александровича вызывали проводимые им совместно с А.Н. Фрумкиным теоретические и экспериментальные исследования, направленные на разработку термодинамики поверхности совершенно поляризуемых электродов, к которым, в первую очередь, относятся металлы платиновой группы. В ходе этих исследований в 1960-е и последующие годы были получены новые термодинамические соотношения, предложены и реализованы базирующиеся на этих соотношениях методы изучения адсорбционного поведения водорода на различных по своей природе электродах. Полученные на основании этих исследований результаты позволили ввести в электрохимию фундаментальные понятия потенциалов нулевого свободного и полного заряда, которые существенно расширили представления о строении границ раздела электродов из металлов, адсорбирующих водород, с растворами электролитов. В настоящее время эти понятия стали общепринятыми, и они являются базисом современной электрохимии.

О широте научных интересов и подходов О.А. Петрия свидетельствуют и результаты его работ в таких областях электрохимии как электрокатализ, новые электродные материалы (Electrochemical material science), электрохимическое наноструктурирование и др. Здесь следует выделить его пионерские работы, в которых было установлено, что электрохимически формируемые платино-рутениевые осадки проявляют исключительно высокую электрокаталитическую активность в реакции окисления метанола. На основании детальных исследований в этом направлении им была предложена оригинальная схема механизма данного процесса. Отметим, что актуальность этой тематики сохраняется и в настоящее время в связи с разработками метанольного топливного элемента.

Начиная примерно с середины 1970-х гг., под руководством Олега Александровича были начаты исследования электродных материалов на основе неблагородных металлов, таких как карбидные соединения металлов, проводящие оксиды, гидрид-образующие сплавы, аморфные металлы, проводящие полимеры и др. Глубокие знания в области термодинамики поверхностных явлений и электрокатализа позволили ему успешно решать задачи, связанные с выяснением природы процессов, которые контролируют электрохимическое поведение этих сложных по составу мате-

риалов на границе с различными электролитами. Результаты многих из перечисленных исследований в области новых электродных материалов являются пионерскими, активно цитируются в литературе и представляют очевидный интерес не только для фундаментальной, но и для прикладной науки.

О.А. Петрий постоянно следил за появлением новых методов, изучал их возможности для получения дополнительной независимой информации о структуре границы раздела фаз и процессах на этой границе, широко использовал эти методы в исследованиях, проводимых в возглавляемом им научном коллективе. Так, к его работам, наряду с традиционными электрохимическими методами, активно привлекались радиохимические методики, методы оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, метод эталонной порометрии, измерения на электродах с механически обновляемой поверхностью в водных растворах и растворах на основе неводных растворителей, резистометрия тонкопленочных электродов, туннельная и атомно-силовая микроскопия, математическое моделирование, квантово-химические расчеты и др. Этот интерес Олега Александровича к новым методам и подходам для изучения разных электрохимических систем позволял ему не только глубоко анализировать рассматриваемые процессы, но и привлекал к нему активных специалистов и инициативных молодых исследователей из разных городов нашей страны и из зарубежных стран.

В публикуемом спецвыпуске представлены статьи, тематика которых охватывает очень широкий круг проблем современной электрохимии. При этом важно отметить, что среди авторов этих статей значительное число составляют ученые, которые хорошо знали Олега Александровича, были его коллегами, учениками, имеют совместные с ним публикации или работают в тех областях электрохимии, которые были ему близки. Мы считаем своим долгом искренне поблагодарить всех авторов, подготовивших статьи для данного спецвыпуска. Мы надеемся также, что специалисты в области электрохимии и других близких научных направлений, знакомясь и обсуждая опубликованные здесь работы, будут вспоминать выдающийся вклад О.А. Петрия в современную науку и его исключительные человеческие качества.

Приглашенные редакторы спецвыпуска:

*В. А. Сафонов, М. А. Воротынцева,
А. Д. Давыдов, А. Г. Кривенко, Й. Ульструп*

УДК 543.552

К 85-ЛЕТИЮ ПУБЛИКАЦИИ В СССР КНИГИ Я. ГЕЙРОВСКОГО “ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД. ТЕОРИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ”¹

© 2022 г. В. Ю. Котов^{a, *}, В. К. Лауринавичюте^{b, **}^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119991 Россия

*e-mail: VYuKotov@gmail.com

**e-mail: nika@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 12.12.2021 г.

Принята к публикации 12.12.2021 г.

Авторы знакомят читателей с архивными материалами и оригинальными статьями 1930-х гг., проливающими свет на историю публикации в 1937 г. первой монографии по полярографии на русском языке Нобелевского лауреата по химии Я. Гейровского.

Ключевые слова: полярография, архив Российской академии наук, Архив Академии наук Чешской республики

DOI: 10.31857/S0424857022080084

Первая монография по полярографии была опубликована Я. Гейровским на чешском языке в 1933 г. [1]. К этому моменту активные работы по полярографии проводились в нескольких научных лабораториях мира. Метод набирал все большую популярность в металлургии, анализе минералов, медицинских и фармакологических анализах и, хоть и не сразу, привлек интерес советских академиков — В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана и А.Н. Фрумкина. В частности, А.Н. Фрумкин, в лаборатории которого уже весьма активно проводились электрокапиллярные измерения с использованием ртутных электродов², стал в 1934 г. автором первой теоретической статьи по полярографии в СССР [2]. В.И. Вернадский в то время возглавлял биогеохимическую лабораторию и его больше интересовала возможность практического использования полярографии, в частности для определения свинца и урана. Так, в письме А.П. Виноградову от 07 апреля 1935 г. [3] он пишет: “Для полярографа надо изучить U—Pb. С ним будем работать. Для U есть, кажется, одна неплохая работа. Всегда сможете спи-

саться с Гейровским (по-русски — лучше на машинке)”. Как следует из отчета В.И. Вернадского [4] о заграничной командировке 1932 года и о посещении лаборатории Я. Гейровского, первоначально скептическое его отношение к новому методу впоследствии сменилось интересом, который был значительно усилен в процессе его личных контактов с Я. Гейровским (здесь и далее сохранены авторские орфография, пунктуация и терминология):

“В заключение остановлюсь на посещении мною Поляриграфической лаборатории проф. Гейровского в Праге. Еще в 1929 г. я впервые видел его поляриграфические установки, но тогда они находились в стадии созидания, и, кроме того, некоторые неудачные работы Гейровского в области открытия рения и мазурия³ призывали к осторожности в отношении его методов. Сейчас я нашел названную лабораторию в совсем новом, весьма совершенном виде.... Самые приборы очень усовершенствовались. Поляриграфические испробования препаратов рения, полученных лабораторией от Ноддаков, подтвердили кривые Гейровского и устранили сомнения, существовавшие по отношению к достаточной аналитической точности данного метода. Учитывая все виденное мною в названной лаборатории, я прини-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

² http://www.elch.chem.msu.ru/wp3/index.php/ru/history/frumkin/trudy_frumkin/.

³ Одно из названий технеция, данное при ложном открытии Идой и Вальтером Ноддаками.

маю нужные меры для введения поляриграфических установок и методики в работу нашего Радиологического института и Биогеохимической лаборатории и рекомендую этот, слишком еще мало у нас известный метод вниманию заинтересованных научных работников и практиков промышленности и медицины.”

По-видимому, уже тогда или осенью 1933 г., во время следующего посещения В.И. Вернадским лаборатории Я. Гейровского в Праге [3], была достигнута предварительная договоренность о переводе готовящейся монографии на русский язык. В 1934 г. этот вопрос снова был поднят в переписке между Б. Госманом, Я. Гейровским и В.И. Вернадским в связи с готовящимся VII юбилейным Менделеевским съездом, куда Я. Гейровский был приглашен в качестве иностранного делегата. В архиве В.И. Вернадского хранятся письма Б. Госмана, предполагавшегося в качестве соавтора Я. Гейровского, и самого Я. Гейровского В.И. Вернадскому, предшествующие его приезду в СССР. В этих письмах, в частности, обсуждаются планы написания (точнее дополнения и переработки текста монографии), а также перевода и публикации в СССР книги Я. Гейровского. Учитывая, что имя Б. Госмана мало известно в научных кругах, приводим его краткую биографию⁴. Борис Александрович Госман родился в 1894 г. в г. Елец. До призыва в Добровольческую армию в 1919 г. учился в Харьковском университете на естественном отделении физико-математического факультета. В 1920 г. эвакуирован из Крыма. В Чехословакию прибыл из Болгарии в 1923 г. для продолжения обучения. В 1927 г. после окончания Карлова университета в Праге (Univerzita Karlova v Praze) защитил докторскую диссертацию, после чего работал ассистентом в лаборатории Я. Гейровского. Письмо Б. Госмана В.И. Вернадскому⁵ было отправлено 20 июня 1934 г.

“Многоуважаемый Владимир Иванович,

При последнем нашем с Вами разговоре в Праге мы с Вами условились, что Вы напишите от своего имени письмо профессору Гейровскому с предложением издать книгу нашу в России, что имело своей целью дать возможность проф. Гейровскому ответить Вам своим согласием. Повидимому, большое количество работы в России по Вашем возвращении из заграничной долгой поездки не дало Вам возможности это сделать. Теперь положение изменилось ввиду приглашения проф. Гейровского в Россию на Менделеевские торжества. Проф. Гейровский хочет, чтобы к моменту его приезда в Россию вопрос об издании книги был, уже в России более или менее разработан и решен. Вам уже конечно известно что

проф. Гейровского в Праге навестил проф. Ферсман и тоже с ним говорил об этом вопросе. Поэтому посылаю Вам как-бы официальное согласие проф. Гейровского с его соображениями по поводу того, почему он считает желательным издание книги в России и о полярографическом методе вообще. Кроме того посылаю Вам частное письмо проф. Гейровского а так же и содержание книги. ... Я очень бы хотел как можно скорей получить от Вас ответ относительно окончательного /пока принципиального/ решения издать эту книгу потому, что именно теперь я имею возможность много времени уделить писанию этой книги и хотел бы знать могу ли я уже серьезно приняться за эту работу. Дело в том, что от 1-го апреля я уже не работаю в институте проф. Гейровского, а на заводе взрывчатых веществ, где я получил очень хорошее место.... Я помню, многоуважаемый Владимир Иванович, Ваше любезное согласие просмотреть целую книгу, когда она будет готова и внести необходимые поправки в смысле стилистическом.

*... Искренне и глубоко уважающий Вас
/подпись Б Госман/.”*

Тогда же, 20 июня 1934 г. В.И. Вернадскому были отправлены два письма Я. Гейровского⁶, подтверждающие его согласие на участие в Менделеевском съезде и напоминающие о договоренностях, связанных с переводом и публикацией монографии. Приведем первое письмо.

“Многоуважаемый Владимир Иванович,

С большим удовольствием я принял предложение Академии Наук и Искусств приехать в СССР и принять участие в торжествах по случаю 100-летнего юбилея со дня рождения гениального Д.И. Менделеева. Мне это приглашение тем более приятно, что я буду иметь возможность опять Вас увидеть и осмотреть Ваши прекрасные лаборатории. Нам наверное в этом случае будет возможно окончательно договориться относительно условий и способа издания в России нашей книги о полярографическом методе, к каковому изданию Вы и профессор Ферсман любезно вызвали меня и Д-ра Госмана. Как подготовку к этому шагу посылаю Вам наше официальное согласие написать эту книгу в русском языке вместе с моими соображениями по этому вопросу и содержанием этой книги. Надеюсь что Вы, уважаемый Владимир Иванович, совершенно здоровы и прошу принять от меня мой привет Вам и профессору Ферсману.

*Искренне уважающий Вас
/подпись Dr. J. Heyrovsky/.”*

Во втором письме Я. Гейровский рассказывает В.И. Вернадскому об особенностях полярографического метода и возможности его практического

⁴ Národní archiv, fond 746, i. č. 145, k. 73.

⁵ АРАН. Фонд 518, опись 3а, дело 88, приводится в сокращении.

⁶ АРАН. Фонд 518, опись 3а, дело 62.



Рис. 1. Группа сотрудников Радиевого института и иностранные делегаты VII юбилейного Менделеевского съезда (Ленинград, сентябрь 1934 г.). В первом ряду, слева направо: М.С. Меркулова, Л.Э. Кауфман, В.И. Гребенщикова, М.А. Пасвик-Хлопина; во втором ряду, слева направо: В.Г. Хлопин, Б.А. Никитин, В.И. Вернадский, П.И. Толмачев, неустановленная персона, Ф.А. Панет (Англия), И.Н. Странский (Болгария), Я. Гейровский (Чехословакия), А.Е. Полесицкий (MÚA, A AV ĀR, f. Jaroslav Heyrovský, k.70, i.č. 3845). Печатается с разрешения архива Академии наук Чешской республики (Akademie věd České republiky).

применения “в различных областях человеческого знания”: в научных теоретических исследованиях, химическом анализе, промышленности и медицине. Приведем лишь отрывок письма, касающийся предполагаемых авторов и названия книги:

“В этой работе и в переводе частей моей старой книги моим сотрудником является Д-р. Б.А. Госман. Поэтому название книги будет следующее: “Я. Гейровский и Б. Госман – Полярнографический метод – его теория и применение”.”

Съезд, посвященный 100-летию со дня рождения Д. И. Менделеева, проходил в Ленинграде с 10 по 13 сентября 1934 г. (рис. 1). По завершении основной части съезда, участники были на выездных сессиях съезда в Москве и Харькове. 21 сентября 1934 г. Я. Гейровский сделал доклад “Теория добавочного потенциала водорода и его каталитического понижения на капельном ртутном электроде” в Москве в Карповском институте (НИФХИ им Л.Я. Карпова) [5]. По всей видимости, выступление Я. Гейровского нашло положительный отклик, и позднее в предисловии к русскому изданию обсуждаемой книги Гейровский писал [6]: “Интерес, проявляемый к полярнографическому методу такими известными учеными СССР, как академики – В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман и А.Н. Фрумкин и др., дает мне на-

дежду, что метод этот найдет применение во многих исследовательских лабораториях Советского Союза”. Впечатления самого Я. Гейровского о прошедшем съезде, а также его теплые личные отношения с В.И. Вернадским и его семьей иллюстрирует письмо⁶, отправленное им 1 октября 1934 г. из Праги, по возвращению из СССР. В отличие от предыдущих писем это и последующие письма написаны на чешском языке и приводятся в переводе.

*“Профессору Вернадскому В.И.
Академику в Ленинграде*

Уважаемый профессор, я был у Вашей дочери несколько дней назад, и она была очень довольна Вашими сообщениями. Вы и Ваша жена тоже были бы очень рады здоровью и довольству, которые я наблюдал у всех членов семьи Вашей дочери. Я также встретил Вашу милую внучку и поцеловал её от Вашего имени. Я рассказывал им о прекрасных впечатлениях от Съезда почти час и прощался с надеждой, что буду на связи не только с Вами, но и с Вашими близкими в Праге. Путешествие из Ленинграда в Харьков через Москву и Днепрострой было чрезвычайно прекрасным, и мы были очень удивлены масштабному промышленному росту вашей страны. Необыкновенное впечатление произвели и научные учреждения Москвы и Харькова. Теперь я с удовольствием редактирую расширенный текст моего

учебника по полярографии в надежде, что оплата облегчит мне скорую повторную поездку в Москву и, в связи с этим, я увижу Кавказ. Прилагаю трактат моей лекции в Карповском институте, который Фрумкин попросил меня подготовить. Я должен доставить его в Академию (наук) для публикации. Поэтому, пожалуйста, передайте эту рукопись г-же Сперанской или кому-то из издательского комитета. Буду рад помочь Вам и Вашей жене.

Искренне Ваш, Ярослав Гейровский

Через восемь дней после отправки этого письма, 9 октября 1934 г., газета “Лидове новины” сообщила [7]: “Русские исследователи проявили большой интерес к работе профессора Гейровского. Его книга “Применение полярографического метода в практической химии” выйдет в самое ближайшее время в русском переводе.” Таким образом, окончательная договоренность о публикации книги была достигнута во время пребывания Я. Гейровского в СССР. Еще одно письмо Я. Гейровского⁶ (приводится в сокращении) было отправлено из Праги 16 декабря 1934 г.

“Уважаемый профессор Вернадский,

Огромное спасибо за Ваше любезное письмо от 29 XI и письмо от 3 XII, которые я получил в хорошем состоянии и был очень рад. В особенности, я очень ценю, что могу с Вашей доброй помощью наладить тесные контакты с российской наукой, к которой у меня большая симпатия. Я уже вступил в Союз друзей культурного сближения с СССР и прочту организованную университетом лекцию о химии в Советском Союзе; позже мне нужно будет написать текст на тему “Математика, физика и химия в СССР”. Для всего этого мне понадобится большое количество информации от моих друзей в России, и я бы очень хотел попросить Вас подсказать о сочинениях и брошюрах, из которых я мог бы получить информацию об организации химической науки и промышленности в Вашей стране. Организация Академии (наук) мне также очень интересна. С уважением также благодарю Вас за присланную мне Вашу важную работу “La Biosphere”, которую мы будем обсуждать в моем институте на следующем коллоквиуме... То, что Вы хотите лично написать предисловие к моей книге, делает меня чрезвычайно счастливым и польщенным. Доверенность на публикацию я уже направил г-же Варасовой. Мы будем рады видеть Вашу милую внучку и уважаемую дочь рядом с нами. Мы попытаемся устроить праздник, чтобы иметь возможность воплотить это. Позвольте мне выразить свое почтение Вам и Вашей жене, желаю Вам здоровья и счастья в Новом 1935 году!

Сердечно приветствую профессора Хлопина.

Преданный Вам, Я. Гейровский

В письме от 16 декабря 1934 г. впервые в переписке упоминается имя Евгении Николаевны Варасовой (pani Varasove), приступившей к работе над книгой Я. Гейровского. Позже в предисловии автора к русскому изданию Ярослав Гейровский напишет: “Очень обязан своей бывшей ученице и сотруднице Е.Н. Варасовой (Ленинград) за точный и тщательный перевод с чешского”. Почему Б. Госман не стал соавтором и переводчиком книги, как планировалось изначально, и как получилось, что переводчиком книги стала Е. Варасова, из найденных документов не вполне ясно. Отметим, что в архиве Академии наук Чешской республики хранится 65-страничный фрагмент рукописного перевода⁷ (рис. 2), отвечающий следующим страницам книги Я. Гейровского: 14, 29, 30, 33–40, 57–63, 67–86. Почерковедческая экспертиза, выполненная Т.А. Троицкой⁸, показывает, что многочисленные исправления в документе принадлежат Е. Варасовой⁹. Судя по тексту черного варианта перевода, его первый вариант был подготовлен сотрудником, свободно владевшим русским языком, но знакомым с профессиональной лексикой в основном по зарубежной литературе. Например, он использовал термины “аммониякальный” вместо “аммиачный”, “переводные числа” вместо “числа переноса”, “точка инфлексии” вместо “точка перегиба” и т.п. В тридцатые годы, после отъезда Н. Емельяновой в США и возвращения Е. Варасовой в СССР, у Я. Гейровского оставалось несколько сотрудников, владеющих русским языком. Учитывая, что Б. Госман собирался переводить монографию Я. Гейровского, мы ожидали узнать, что именно он сделал ее черновой перевод. Однако, по результатам экспертизы, почерк автора перевода из архивного документа отличается от образца почерка Б. Госмана⁴ и принадлежит И. Смолеру¹⁰, родившемуся в Санкт-Петербурге. Итак, Е. Варасова выступала в роли редактора перевода данной, достаточно объемной части монографии, описывающей теоретические основы полярографии. По-видимому, последующие, более поздние части книги переводила уже сама Е. Варасова.

Е. Варасова училась и работала у Я. Гейровского с 1925 по 1930 г. В статьях Ф. Шольца и Э. Захаровой [8–10] была опубликована фотография (из архива его сына М. Гейровского), на которой среди сотрудников лаборатории представлена и Е. Варасова. Подпись на аналогичной фотографии, хранящейся в архиве Академии наук Чеш-

⁷ MÚA, A AV ČR, f. Jaroslav Heyrovský, k.41, i.č. 3375.

⁸ ГлавЭксперт, заключения специалиста № 01-11/1/2021 и № 31-01/1/2022.

⁹ Образец почерка из ГАРФ. Фонд Р-9506, опись 23, дело 795.

¹⁰ Národní archiv, fond 908, i. č. 98, k. 258.



Рис. 3. Сотрудники лаборатории Я. Гейровского в физико-химическом институте Карлова университета, 1930 г. Стоят, слева направо: Е. Варасова, Ф. Новак, Б. Райман, Р. Брдичка, В. Витек, Я. Беднарж и Д. Илькович. Сидят, слева направо: П. Герасименко, проф. Я. Гейровский и Б. Госман. (Fyzikálne chemický ústav UK, 1930, MÚA, A AV ČR, f. Jaroslav Heyrovský, k.70, i.č. 3850). Печатается с разрешения архива Академии наук Чешской республики (Akademie věd České republiky).

химии в Ленинграде. Параллельно со своей основной работой по физико-химическому анализу Е. Варасова внедряла полярографический анализ в различные области науки и промышленности. Ее доклад на 1-й Всесоюзной конференции по электрохимии и хлору (Ленинград, 1931), опубликованный в 1932 г. [11], является первой публикацией по полярографии в СССР на русском языке (первая, более ранняя публикация на украинском языке принадлежит П. Герасименко [12]). Интересна также высокая оценка работы Е. Варасовой Я. Гейровским, написанная по случаю ее возвращения из Чехословакии в СССР¹¹ (перевод на русский язык заверен Полномочным представительством СССР в Чехословакии).

*“Физико-химический институт
Карловского университета. Прага II. Альбертов
2030. Тел. 37984. Прага 4 ноября 1930 г.*

Удостоверение о лабораторных работах

*Доктора Естественных Наук
г-ки Евгении Варасовой*

Доктор Естест. Наук г-ка Евгения Варасова работала в Физико-химическом институте Карловского университета в течение пяти лет, а именно с 1925–30 гг. вначале в качестве практикантки по физической химии, электрохимии и радиоактивности, потом самостоятельно в области электрохимии. Все эти работы проделала с отличным успехом, ибо проявляла необыкновенную ловкость,

¹¹ ГАРФ. Фонд Р-9506, опись 23, дело 795.

быструю наблюдательность и умение делать правильные выводы и была награждаема при этом особыми премиями. Результаты ее работы свидетельствуют о совершенной надежности и полном знании всех употребляемых методов и аппаратов, применяемых в физической химии. По окончании диссертации работала Доктор г-ка Е. Варасова 1½ года в самостоятельных исследованиях технологического характера, главным образом по изучению растворов мыл и масел, опять очень надежно и добросовестно, для названных исследований она получала помощь от Академии труда им. Масарика. Хорошо зная Др. г-ку Е. Варасову, как выдающуюся научную работницу, могу ее самым лучшим образом рекомендовать исследовательским лабораториям а равно и на производство, будучи убежден, что она покажет себя одинаково полезной и способной в каждой области, как показала себя в наших лабораториях.

*/подпись Проф. Др. Я. Гейровский/
Ординарный профессор физической химии
и директор физико-химического Института
Карловского Университета в Праге.”*

В характеристике упоминаются “особые премии”. В архиве Академии наук Чешской республики нам удалось найти документальные отчеты о конкурсах, проводимых в физико-химическом институте Карлова университета в Праге¹². Побе-

¹² MÚA, A AV ČR, f. Jaroslav Heyrovský, k. 63, i.č. 3777.

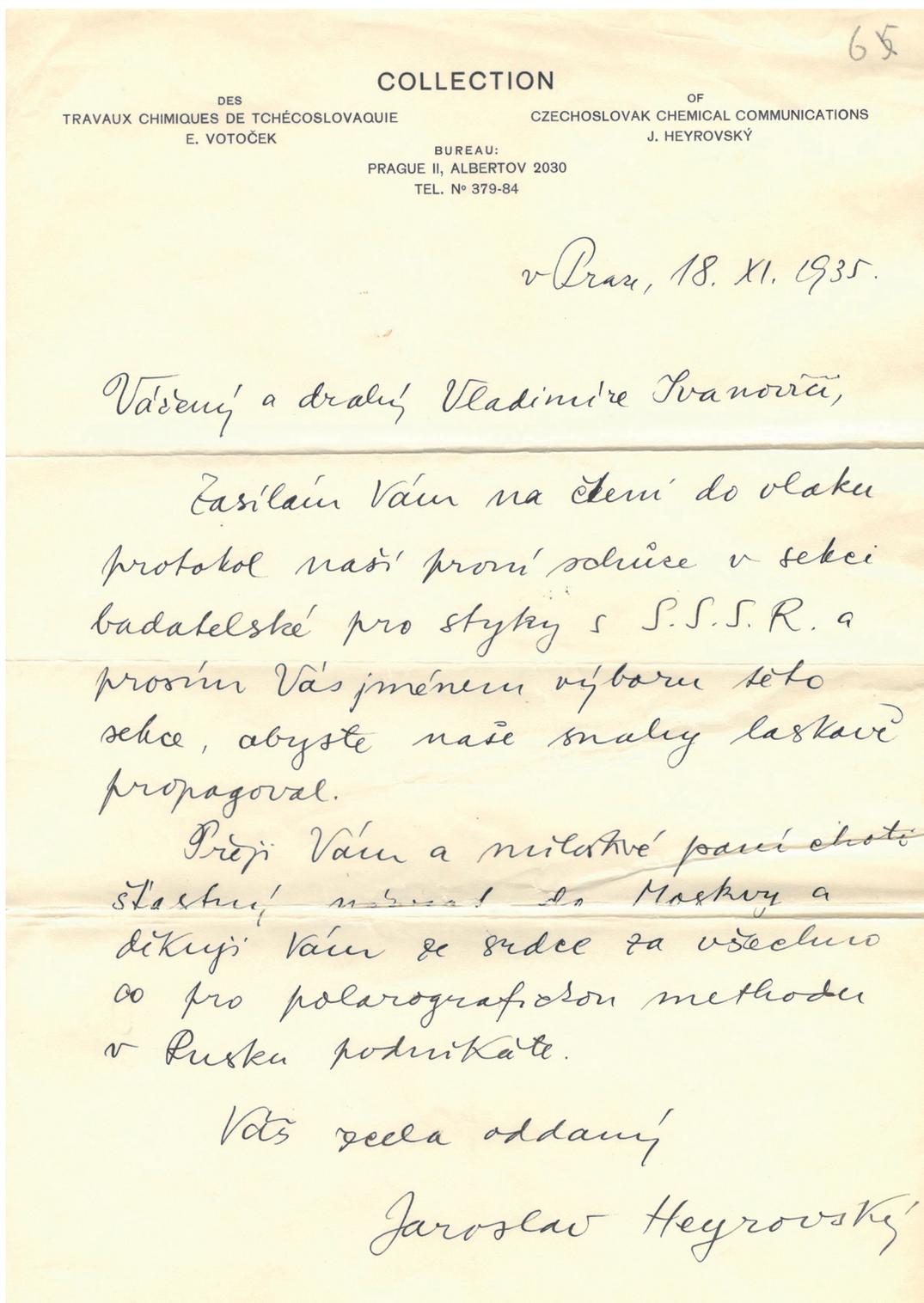


Рис. 4. Письмо Я. Гейровского В.И. Вернадскому от 18 ноября 1935 г. (АРАН. Фонд 518, опись 3а, дело 62, л.6, @АРАН).

дители и призеры получали премии от 30 до 150 крон. “Призеры конкурсов. Решение физико-химических задач (1927): 1. И. Смолер, 2. Е. Варасова, 3. Д. Илькович. Первый полярграфиче-

ский конкурс (1928): 1. Е. Варасова, 2. И. Раш, 3. М. Диллингер. Второй полярграфический конкурс (“за лучшие полярграммы, технически безошибочные и дающие новые знания”, 1929):

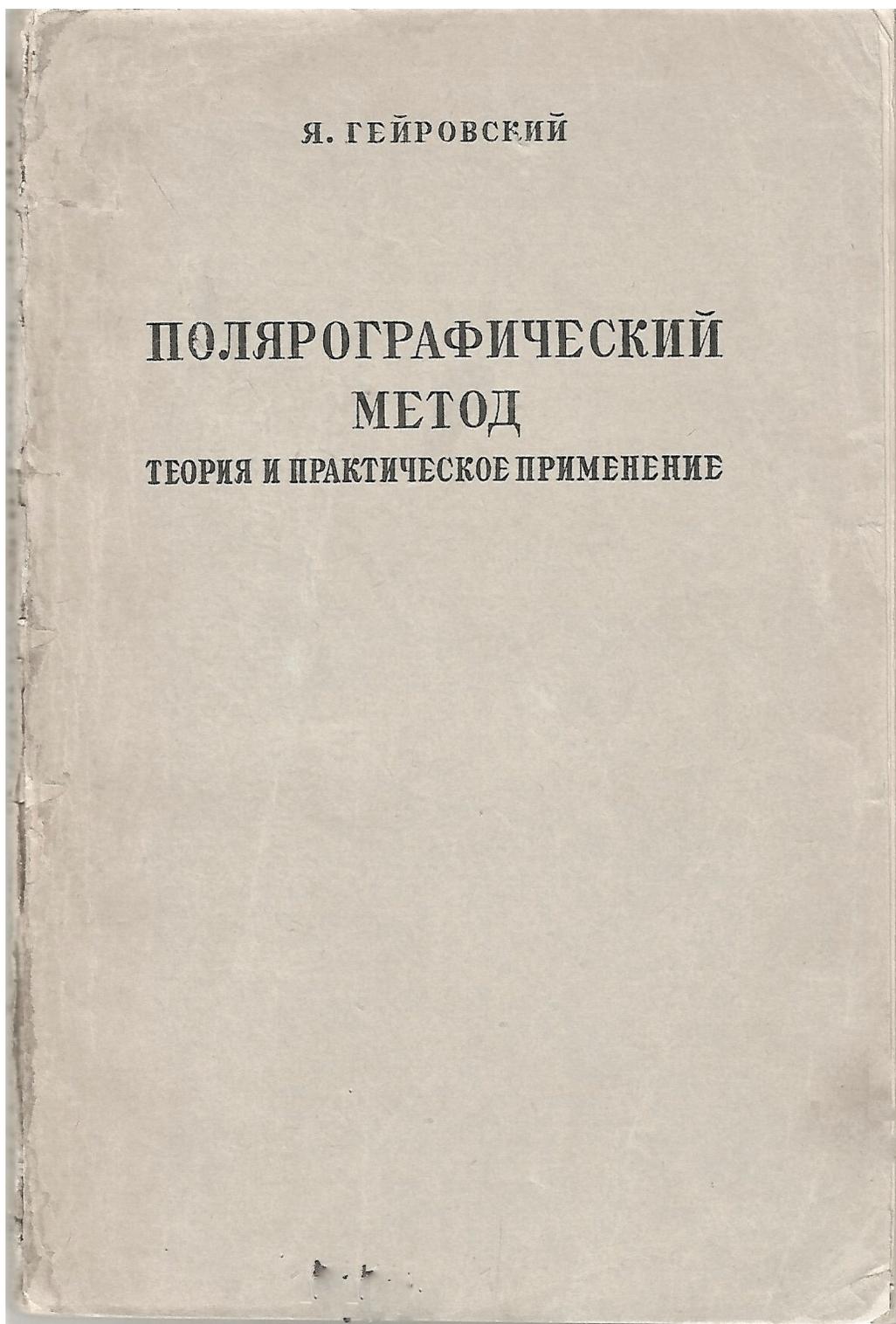


Рис. 5. Титульный лист монографии Ярослава Гейровского, изданной в СССР в 1937 г. “Полярографический метод. Теория и практическое применение. Специально переработано и дополнено автором для русского издания / Пер. Е.Н. Варасовой Л.: ОНТИ, Химтеорет., 1937”.

1. Е. Варасова, 2. Р. Брдичка, 3. В. Витек”. Традиция проводить такие конкурсы сохранилась в лаборатории Я. Гейровского на многие годы. В

частности, одним из призеров конкурса “за лучшие полярограммы, технически безошибочные и дающие новые знания” был профессор Вадим

Павлович Гулятай, переводчик книги Я. Гейровского и Я. Куты “Основы полярографии”, вышедшей на русском языке в 1965 г.

Хотя Е. Варасовой и не было среди официальных делегатов, присутствовавших на VII юбилейном Менделеевском съезде [13], однако, работая в Ленинграде, она вполне могла быть среди многочисленных гостей съезда и встречаться с Я. Гейровским. Возможно, именно тогда и возникла договоренность о ее участии в переводе монографии. О научной деятельности Е. Варасовой, связанной с электрохимией, и ее трагической судьбе писали Будников и Широкова [14], Шольц и Захарова [8–10] и др. За свою короткую жизнь (она была расстреляна в 1938 г.) кроме перевода книги Я. Гейровского Евгения Николаевна Варасова успела опубликовать восемь статей [15–22] и участвовала в написании десяти отчетов ГИПХа по физико-химическому анализу и полярографии [23]. Пятого декабря 1935 года Высшая аттестационная комиссия утвердила Е.Н. Варасову в ученой степени кандидата химических наук без защиты диссертации¹⁰.

В архиве РАН⁶ кроме уже приведенных документов также находятся сообщение от 18 ноября 1935 г. (рис. 4), в котором Я. Гейровский пишет о пересылке документов поездом в Москву и еще раз благодарит В.И. Вернадского за все, что он делает для внедрения полярографии в России, и письмо Я. Гейровского, отправленное из Праги 30 октября 1936 г. и посвященное написанию В.И. Вернадским предисловия к изданию книги Я. Гейровского на русском языке.

Книга Я. Гейровского “Полярографический метод. Теория и практическое применение” (рис. 5) была сдана в набор 10 августа 1936 г. и 19 марта 1937 г. подписана в печать. Она вышла тиражом 3000 экземпляров с предисловием В.И. Вернадского и на протяжении многих лет способствовала распространению полярографии в СССР.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Александре Козыревич за помощь в работе с архивами Чешской республики.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heyrovsky, J., *Pouziti Polarograficke Metody v Prakticke Chemii*, Prague, 1933. 124 p.

2. Frumkin, A. and Bruns, B., Über Maxima der Polarisationskurven von Quecksilberkathoden, *Acta Physicochim. URSS*, 1934, vol. 1, p. 232.
3. *Переписка В.И. Вернадского и А.П. Виноградова. Сост. и авт. комментариев Л.Д. Виноградова*. М.: Наука, 1995. 381 с. [*Correspondence between V.I. Vernadsky and A.P. Vinogradov*. Compiled and author of comments L.D. Vinogradova, (in Russian), M.: Nauka, 1995, 385 p.]
4. Вернадский, В.И. Геохимия, биогеохимия и радиогеология на новом этапе: Извлечения из отчета о зарубежной командировке 1932 г. *Вестн. Акад. Наук СССР*. 1933. Т. 3. С. 17–24. [Vernadskii, V.I., Geochemistry, biogeochemistry and radiogeology at a new stage: Extracts from a report on a trip abroad in 1932, *Akademiia Nauk SSSR, Vestnik (in Russian)*, 1933, vol. 3, p. 17.]
5. Гейровский, Я. Теория добавочного потенциала водорода и его каталитического понижения на капельном ртутном электроде. *Тр. юбил. Менделеевского съезда*. Т. II, М., Л.: Изд. АН СССР, 1937. С. 305. [Heyrovsky, J., The theory of the additional potential of hydrogen and its catalytic decrease on a dropping mercury electrode, *Proc. Jubilee Mendeleev Congress (in Russian)*, Vol. 2, Moscow, Leningrad: Sov. Acad. Sc. Publ., 1937. p. 305.]
6. Гейровский, Я. *Полярографический метод. Теория и практическое применение*. Л.: ОНТИ, Химтеорет., 1937. 223 с. [Heyrovsky, J., *Polarographic method. Theory and practical application (in Russian)*, Leningrad: ONTI, Khimteoret., 1937. 223 p.]
7. *Lidove noviny*. Brno, 9 října 1934, no. 507.
8. Захарова, Э.А., Шольц, Ф. Памяти Евгении Николаевны Варасовой (1905–1938). *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 894. [Zakharova, E.A. and Scholz F., A tribute to Yevgeniya Nikolaevna Varasova (1905–1938), *Russ. J. Electrochem.*, 2014. vol. 50, p. 804.]
9. Scholz, F., The role and fate of female electrochemists in the Soviet Union: Ol’ga Al’fredovna Songina – a pioneer of electrochemical solid-state analysis and Yevgeniya Nikolayevna Varasova – a pioneer of polarography, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 1493.
10. *Electrochemistry in a divided world. Innovations in Eastern Europe in the 20th Century*, ed. Scholz F. Springer, Berlin, 2015. 471 p.
11. Варасова, Е.Н. О полярографическом методе. *Тр. I Всесоюзн. конф. по электрохимии и хлору*. Ленинград, ГИПХ, 26/X–1/XI 1931 г. Под ред. К.И. Шейдта, А.Ф. Алабышева и общ. ред. Я.Э. Чужина. Л.: Госхимтехиздат, Ленингр. отдел., 1932. С. 183. [Varasova, E.N., About the polarographic method. *Proc I All-Union Conf. on electrochemistry and chlorine*. Leningrad, State Institute of Chemical Industry, 26/X-1/XI 1931, Ed. K.I. Sheidt, A.F. Alabyshev and total. ed. Ya.E. Chuzhin (in Russian), Leningrad: Goschimtekhizdat, Leningrad branch, 1932. p. 183.]
12. Herasimenko, P., The adsorption phenomena displayed in anodic oxidation of fumaric acid, *Ukrain. Chem. J. (in Ukrain.)*, 1929, vol. 4, p. 439.
13. *Тр. юбил. Менделеевского съезда*. Т. II, М., Л.: Изд. АН СССР, 1937. С. 466. [Proc. Jubilee Mendeleev Congress (in Russian), Vol. 2, Moscow, Leningrad: Sov. Acad. Sc. Publ., 1937, p. 466.]

14. Будников, Г.К., Широкова, В.И. История вольтамперометрии в России. *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. С. 1309. [Budnikov, G.K. and Shirokova V.I., History of voltammetry in Russia, *J. Analyt. Chem.*, 2009, vol. 64, p. 1279.]
15. Varasova, E., Polarographic studies with the dropping mercury cathode. – Part VIII-Maxima of current due to electro-reduction of oxygen in solutions of strong electrolytes, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1930, vol. 2, p. 8.
16. Varasova, E., Polarographic studies with the dropping mercury cathode. – Part XVIII-An investigation of soap solutions, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1931, vol. 3, p. 216.
17. Палкин, А.П., Варасова, Е.Н. Взаимная растворимость в системе $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$ при 0° . *Журн. прикладн. химии*. 1932. Т. 5. Вып. 3–4. С. 316. [Palkin, A.P. and Varasova, E.N., Mutual solubility in the $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$ system at 0° , *Russ J. Appl. Chem. (in Russian)*, 1932, vol. 5, no. 3–4, p. 316.]
18. Варасова, Е.Н., Полярографический метод. В сб. *Совр. Физ.-хим. методы хим. анализа. Вып. 2*, Л.: ОНТИ, 1935. С. 82. [Varasova, E.N., Polarographic method. *Modern Physicochemical Methods of Chemical Analysis*. No. 2, Leningrad.: ONTI, 1935. p. 82.]
19. Варасова, Е.Н., Полярографический анализ минералов. *Заводская лаборатория*. 1937. Т. 6. С. 804. [Varasova, E.N., Polarographic analysis of minerals, *Zavod. Lab. (in Russian)*, 1937, vol. 6, p. 804.]
20. Варасова, Е.Н., Мищенко, К.П., Фрост, О.И. Изучение термодинамических свойств насыщенных водных растворов солевых систем. 1. Теплоемкости и упругости паров системы $BaCl_2-CaCl_2-H_2O$ при 25° . *Журн. общ. химии*. 1937. Т. 7. Вып. 8. С. 1284. [Varasova, E.N., Mishchenko, K.P., and Frost, O.I., Study of the thermodynamic properties of saturated aqueous solutions of salt systems. 1. Heat capacity and vapor pressure of the $BaCl_2-CaCl_2-H_2O$ system at 25° , *Russ. J. Gen. Chem. (in Russian)*, 1937, vol. 7, no. 8, p. 1284.]
21. Варасова, Е.Н. К вопросу о зависимости высоты полярографической волны от концентрации определяемого иона. *Журн. общ. химии*. 1938. Т. 8. Вып. 1. С. 93. [Varasova, E.N., On the question of the dependence of the height of the polarographic wave on the concentration of the ion being determined, *Russ. J. Gen. Chem. (in Russian)*, 1938, vol. 8, no. 1, p. 93.]
22. Варасова, Е.Н., Лужная, Н.П., Лукьянова, Е.И., Бергман, А.Г. Изотермы плотности необратимовзаимной системы из хлоридов и фторидов натрия и калия. *Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ РАН АН СССР*. 1938. Т. 11. С. 213. [Varasova, E.N., Luzhnaya, N.P., Luk'anova, E.I., and Bergman, A.G., Density isotherms of an irreversible reciprocal system of sodium and potassium chlorides and fluorides, *Bull. Sector phys. Chem. Analysis IGIC RAS AS SSSR (in Russian)*, 1938, vol. 11, p. 213.]
23. *Библиографический указатель трудов ГИПХ с 1919 по 1967 г.* под ред. А.Ю. Шагалова. Л., 1971. 476 с. [Bibliographic index of the works of the State Institute of Chemical Industry from 1919 to 1967, ed. A.Yu. Shagalov. Leningrad, 1971. 476 p.]

УДК 541.138

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ Sn И Bi В ВОДНЫХ СРЕДАХ (ОБЗОР)¹

© 2022 г. В. Л. Корниенко^а, *, Г. А. Колягин^а, **, О. П. Таран^а^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: kvl@icct.ru

**e-mail: kolyagin@icct.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Диоксид углерода, как парниковый газ, является одним из самых значимых факторов изменения климата на планете. Электрокаталитическое восстановление CO_2 ($\text{CO}_2\text{-RR}$) в продукты с добавленной стоимостью является ключом к достижению практического преобразования и хранения возобновляемой энергии, а также к организации экологически чистых химических производств на основе CO_2 и H_2O . Электрокатализаторы на основе Sn и Bi считаются наиболее перспективными для электролитического восстановления CO_2 до муравьиной кислоты, имеющей широкую область применения, в том числе как носителя чистого водорода. В связи с низкой растворимостью диоксида углерода в водных растворах наиболее перспективными электродами для его восстановления с высокой скоростью и селективностью являются газодиффузионные, позволяющие снять ограничения по массопереносу субстрата — CO_2 на высокоразвитую поверхность трехфазного контакта. В обзоре нами систематизированы наиболее значимые практические результаты, полученные за период 2019–2021 гг. различными исследовательскими группами при электрокаталитическом восстановлении диоксида углерода в муравьиную кислоту в газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi и их соединений в водных растворах электролитов.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод

DOI: 10.31857/S0424857022080072

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Электрокаталитическое восстановление CO_2 в газодиффузионных электродах на основе олова и его соединений
3. Электрокаталитическое восстановление CO_2 в газодиффузионных электродах на основе висмута и его соединений
4. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Диоксид углерода, как парниковый газ, является одним из самых значимых факторов изменения климата на планете [1]. Концентрация CO_2 в

атмосфере увеличилась с 278 ppm, до промышленной революции, до примерно 400 ppm в настоящее время [2]. Массовое потребление ископаемых ресурсов в мировом производстве энергии и химической промышленности вносит основной вклад в накопление CO_2 . Даже при производстве биотоплива, такого как этанол, образуется большое количество CO_2 (около 1 тонны CO_2 на тонну этанола) [3]. Почти половина энергии теряется в виде CO_2 во время преобразования ископаемого топлива в энергетические продукты или другое сырье. Как следствие, сокращение выбросов CO_2 и преобразование его в полезные продукты является серьезной проблемой, в решении которой многие страны увеличивают финансовые вложения из-за экологических и экономических выгод. Для решения этой проблемы предложено множество стратегий, таких как улавливание и связывание CO_2 (CCS) и использование CO_2 (CCU) для

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

Таблица 1. Электрохимические реакции восстановления CO₂ и условия образования конечных продуктов

Реакция	Число электронного переноса, <i>n</i>	Стандартный потенциал E_0 , В*
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$	2	-0.52
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	2	-0.43
$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^-$	12	-0.33
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$	12	-0.34
$3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18\text{e} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 18\text{OH}^-$	18	-0.32

* E_0 – потенциал относительно стандартного водородного электрода (SHE) при pH 7.0.

производства химических продуктов с добавленной стоимостью [3]. Однако, поскольку CCS включает хранение захваченного CO₂ в геологических недрах или океанах, то существует вероятность его утечки обратно в атмосферу. Следовательно, наиболее целесообразным и надежным подходом к решению этой проблемы является использование диоксида углерода для получения полезных продуктов. Постановка такой проблемы позволяет комплексно решать актуальную задачу утилизации постоянно накапливающегося в атмосфере диоксида углерода, восстановления нарушенного планетарного углеродного цикла и производства нужных химических продуктов [3]. Известно, что 80–85% мирового потребления энергии обеспечивается ископаемым топливом на основе углерода [4]. Ископаемое топливо, включающее уголь, нефть и природный газ является не только основным источником энергии, но также источником атомов углерода для производства широкого круга различных химических веществ. Однако его запасы ограничены и весьма неравномерно локализованы в некоторых регионах мира. Эти ограничения могут быть преодолены путем создания нетрадиционных технологий производства топлива и востребованных химических продуктов на основе нового сырья, такого как CO₂ и H₂O. Следовательно, преобразование CO₂ в полезное топливо может не только снизить его выбросы, но и существенно снизить потребность в ископаемом топливе. Возможно уменьшить антропогенный выброс CO₂ путем преобразования его в полезные продукты прямо в источнике выбросов, до попадания его в атмосферу.

Электрохимическое восстановление CO₂ является одним из наиболее перспективных способов преобразования этого парникового газа в химические вещества, а именно в оксид углерода, муравьиную кислоту, этилен, этанол, пропанол и т.п., используя водные растворы электролита, по реакциям, представленным в табл. 1 [5].

Из представленных уравнений электрохимических реакций следует, что на получение CO и HCOOH нужно затратить по два электрона, т.е. эти процессы энергетически выгодны по сравнению с другими продуктами с потреблением большего количества электронов. В [5] рассмотрены варианты возможных механизмов восстановления CO₂ до формиатов.

Большим преимуществом электрохимического подхода является то, что он может использовать избыточную электрическую энергию, генерируемую прерывистыми источниками, такими как солнце и ветер [6]. Таким образом, сочетание возобновляемых ресурсов (солнечная и ветровая энергия) с электрохимическим преобразованием CO₂ и воды в продукты с добавленной стоимостью является инновационным шагом на пути к устойчивому производству топлива и химикатов. Следует отметить, что этот подход удовлетворяет практически всем принципам “Зеленой химии” [7].

Известно, что диоксид углерода обладает относительно высокой термодинамической стабильностью. Энергия связи C=O составляет 750 кДж/моль, это значительно выше энергии связи C–C (336 кДж/моль), C–O (327 кДж/моль) и C–H (411 кДж/моль) [8]. Поэтому для электровосстановления CO₂ необходимо использовать электрокатализаторы, особенно для повышения селективности процесса. Следовательно высокоэффективное электрохимическое превращение CO₂ в формиат возможно только с высокоселективными катализаторами, которые могут снизить перенапряжение и подавить конкурирующий процесс выделения водорода, т.е. электрокатализатор должен производить единственный целевой продукт с фарадеевской эффективностью (выход по току ВТ, фарадеевская эффективность FE), близкой к 100% при низком перенапряжении и высокой плотности тока [8]. В связи с этим подбор наиболее селективного материала электрокатализатора и условий проведения процесса до экономически ценного целевого продукта явля-

ется сложной междисциплинарной задачей с участием материаловедения, химии и физики.

За десятилетия исследований материалов для электровосстановления CO_2 был сделан выбор с пользу углеродсодержащих, обладающих различными формами существования и дешевизной. Известно, что углеродные материалы обладают низкой электрокаталитической активностью в реакции электровосстановления CO_2 и их используют в качестве подложек – матриц для нанесения различных электрокатализаторов [8]. Легирование углерода гетероатомами (N, P, B, F) и переходными металлами типа M –N–C (M: Ni, Fe, Co, Sn, Cu и т.п.) позволяет значительно увеличить их активность [8]. Исходя из возможных продуктов электровосстановления CO_2 металлы разделяют на три группы: 1-я группа состоит из Au, Ag, Zn, Pd, в качестве основного продукта дают CO; 2-я группа: Sn, Pb, Hg, In, Bi и т.п., дают формиат; 3-я группа: Cu –восстанавливает CO_2 до CH_4 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.п., с потреблением более двух электронов с получением более широкого круга продуктов [8].

В связи с низкой растворимостью диоксида углерода в водных растворах (33 мМ при 298 К и 1 атм [8]) для снятия ограничений по массопереносу реагента используют газодиффузионные электроды (ГДЭ), позволяющие создать высоко-развитую поверхность трехфазного контакта: реагент (CO_2) – электрокатализатор – электролит и обеспечить высокую концентрацию субстратов (CO_2 и H_2O) на поверхности электрокатализатора. ГДЭ нашли широкое применение в технологии топливных элементов и электросинтезе, например, H_2O_2 из O_2 [9–12].

В настоящее время электрокаталитическое восстановление CO_2 ориентировано на получение продуктов, имеющих сравнительно высокую добавленную стоимость: муравьиную кислоту и оксид углерода.

В последние годы интенсивно изучается возможность крупномасштабного электрокаталитического производства муравьиной кислоты из CO_2 и H_2O [6]. Муравьиная кислота является широко востребованным продуктом, она перспективна в качестве водородного энергоносителя из-за многих положительных свойств, таких как низкая токсичность и воспламеняемость, а также высокая объемная емкость хранения водорода, составляющая 53 г/л в условиях окружающей среды [13]. В связи с этим несомненную практическую ценность представляет технологическая схема $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Следует отметить, что на основе этой схемы можно создать замкнутый цикл, так как последняя стадия получения водорода сопровождается выделением эквивалентного количества CO_2 , который может быть

выделен и повторно использован для электрокаталитического восстановления до муравьиной кислоты. Для этого процесса доступны сравнительно недорогие электрокатализаторы с высокой селективностью (Sn, Pb, Hg, In, Bi). В большинстве работ используют катализаторы на основе Sn и Bi на углеродном носителе в различных конструкциях ГДЭ [14–16]. Необходимо отметить, что муравьиная кислота перспективна и как реагент для низкотемпературных топливных элементов в различных вариантах ее использования [17].

Известно, что муравьиная кислота является также одним из химикатов с наибольшей добавленной стоимостью, которые могут быть произведены при восстановлении CO_2 . Цена на муравьиную кислоту составляет около 1300 долларов США за тонну, что примерно равно цене CO, но намного выше, чем цена на метанол и этилен [18]. Поэтому возможность крупнотоннажного электрокаталитического восстановления CO_2 до муравьиной кислоты считается экономически целесообразной при практической реализации [19]. Среди различных электрокатализаторов на основе неблагородных металлов Sn и Bi являются наиболее перспективными для реализации крупномасштабного электрохимического преобразования CO_2 в HCOOH. Олово, висмут и их соединения обладают высокой селективностью при восстановлении CO_2 до муравьиной кислоты, что способствует уменьшению затрат на очистку получаемого продукта. Эти металлы не являются редкими, нетоксичны, имеют низкую стоимость. Таким образом, синтез химических веществ с добавленной стоимостью путем электрокаталитического восстановления диоксида углерода в водных средах является привлекательным с точки зрения как устойчивого развития, создания новых технологий, так и защиты окружающей среды.

О большом научном и технологическом интересе к процессам электрокаталитического восстановления CO_2 в продукты с добавленной стоимостью свидетельствуют ряд обзоров зарубежных исследовательских групп, опубликованных с начала 2021 г. [20–39].

Следует отметить, что в СССР исследования по электросинтезу органических веществ на основе CO_2 и H_2O были начаты в начале 80-х гг. [40, 41].

В данном обзоре нами обобщены наиболее практически значимые результаты электрокаталитического восстановления диоксида углерода до муравьиной кислоты в газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi в водных средах, полученные различными исследовательскими группами за период с 2019 по 2021 г.

Краткое описание рассмотренных процессов приведено в табл. 2.

Таблица 2. Примеры использования ГДЭ для электровосстановления диоксида углерода до муравьиной кислоты в водных растворах

Электрод	Условия электролиза	Выход по току, %	Парциальная плотность тока, мА/см ²	Литература
ГДЭ с катализаторами на основе олова				
ГДЭ на основе наноллистов NRS–SnO на углеродной бумаге + Nafion	1 М КОН, –0.7 В (ОВЭ)	94	330	[42]
Sn (16 нм) + сажа + Nafion на ГДС (сажа + + ПТФЭ на Cu-сетке)	0.5 М KHCO ₃ , –1.16 В (ОВЭ)	87	63	[44]
Sn электронно-лучевое и электроосаждение на углеродную ткань с ПТФЭ	0.1–2.0 М K ₂ SO ₄ , –0.76 В (ОВЭ)	62.5	18.7	[45]
2D-наноллисты SnO _x (4 нм) + сажа + Nafion наносили на промышленный ГДС	0.5 М KHCO ₃ , –1.16 В (ОВЭ)	90	116	[46]
SnO ₂ + ацетиленовая сажа + ПТФЭ + ГДС + + Ni-сетка	2 М KHCO ₃ , рН 10, 50°C, плотность тока 1 А/см ²	80	800	[47]
SnO ₂ (≤100 нм) + сажа + Nafion + иономер PFAEM на ГДС с МПС	0.4 М K ₂ SO ₄ , напряжение на ячейке 5.9 В	90	450	[48]
Sn (150 нм) с иономером Nafion на МПС с тефлоном + ГДС Sigracet (угольная бумага + + ПТФЭ)	0.5 М Na ₂ CO ₃ + + 0.5 М Na ₂ SO ₄ , рН 11.4,	79 73	170 280	[49]
То же, но SnO ₂ (≤ 100 нм)	–1.03 В (ОВЭ), –0.9 В (ОВЭ)			
Cu ₃ Sn/Cu ₆ Sn ₅ на углеродной бумаге с МПС, проточная ячейка	1 М КОН, –0.98 В (ОВЭ)	87	148	[50]
(SnO _x + ацетиленовая сажа) + порошок ПТФЭ + Ni-сетка	2 М KHCO ₃ , рН 10, 50°C, –1.52 В (ОВЭ)	75	750	[51]
ГДЭ с катализаторами на основе висмута				
Ультратонкие наноллисты Bi + Nafion на ГДС из углеродной бумаги	1 М KHCO ₃ , –1.0 В (ОВЭ)	97	105	[53]
Bi ₂ O ₂ CO ₃ + технический углерод + Nafion на углеродной бумаге Toray, проточная ячейка	1 М КОН, –1.55 В (ОВЭ)	93	930	[54]
Bi/Bi–O (наноллисты) + Vulcan XC72 + + Nafion на ГДС Sigracet	1 М KHCO ₃ , –1.51 В (ОВЭ)	87 89	370 360	[55]
Bi/Bi ₂ O ₃ + углеродная сажа Ketjen black + + Nafion на ГДС	1 М КОН, –0.67 В (ОВЭ)	95	136	[56]
	1 М KHCO ₃ , –0.86 В (ОВЭ)	97	288	
Электроосаждение Bi на ГДС (технический углерод + ПТФЭ (70%) + Cu сетка)	1 М КОН, –0.61 В (ОВЭ)	92	37	[57]
BiOON + Nafion+ ПТФЭ (нанопорошок 30 мас.%) на углеродную подложку AvCarb GDS2230	0.5 М KHCO ₃ , –1.7 В (Ag/AgCl)	83	677	[58]
Bi + Vulcan XC72R + Nafion + МПС (ПТФЭ + + Vulcan XC72R) + ГДС из углеродной бумаги с тефлоном	1 М КОН, –0.7 В (ОВЭ)	83		[59]
	0.5 М KCl + 0.45 М KHCO ₃ , (от 1.3 до 2.5) В (Ag/AgCl)	92 80 80 70	83 120 160 210	
Гидрофильный, наноллисты Bi/Bi ₂ O ₃ в медных пористых трубках	0.5 М KHCO ₃ , –1.0 В (ОВЭ)	85	141	[60]

* МПС – микропористый слой.

2. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 В ГАЗОДИФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Одним из способов увеличения площади рабочей поверхности катализаторов является их исполнение в виде наноллистов. В [42] разработан наноматериал SnO, для получения которого наноллисты выращивают непосредственно на внешней стороне наностержня (NRS–SnO) для создания значительного количества экспонированных Sn(II) с уменьшенной размерностью в 2D-наноллистах. NRS–SnO получали простым методом осаждения [43]. Структуру приготовленных образцов изучали методом порошковой рентгеновской дифракции. Специальные исследования подтвердили, что свежеприготовленный NRS–SnO имеет желаемую иерархическую структуру, отдельные листы с наностержнями имеют ширину примерно 500 нм, и эти наноллисты часто изогнуты или смяты. Для приготовления каталитических чернил NRS–SnO и углеродный порошок (Vulcan XC72R, Cabot Corp) диспергировали в смеси раствора Nafion (D 520 Du Pont), этанола и чистой воды ультразвуковой обработкой в течение 60 мин до образования однородной массы. Электрод готовили путем равномерного нанесения чернил на углеродную бумагу размером $0.7 \times 0.7 \text{ см}^2$, обработанную суспензией политетрафторэтилена (ПТФЭ) (TGP–H-60), снабженной микропористым слоем. После сушки электрода при 50°C на воздухе эту покрытую катализатором углеродную бумагу использовали в качестве рабочего электрода. Восстановление CO_2 (99.995%) проводили в лабораторной проточной ячейке с двумя отсеками, разделенными протонообменной мембраной (Nafion 117) в электролите 1 М КОН в течение 1 ч при температуре 50°C . В проточной ячейке на основе ГДЭ был получен формиат с максимальным выходом по току 94% при -0.7 В , с парциальной плотностью тока 330 мА/см^2 и выходом по веществу (СПС) 39.3% в однопроходном режиме. При работе ячейки в течение 9000 с был получен раствор формиата с концентрацией 0.23 М. На основании полученных результатов в работе сделан вывод о том, что наностержень Sn (NRS–SnO), как электрокатализатор, продемонстрировал высокоэффективное восстановление CO_2 до формиата как в ячейке Н-типа, так и в щелочной проточной ячейке. В ячейке Н-типа в результате ограничений массопереноса из-за малой растворимости CO_2 в водном электролите максимальная плотность тока ограничена 60 мА/см^2 .

Некоторые исследователи предлагают вместо электроосаждения олова на углеродную основу сначала пропитывать технический углерод раствором хлористого олова, далее сушить, смешивать

с раствором иономера нафiona и наносить на газодиффузионный слой (ГДС) [44]. Перед электролизом электрод подвергали катодной обработке в 0.5 М растворе KHCO_3 . Толщина каталитического слоя составляла около 20 мкм. Средний диаметр частиц Sn-катализаторов составлял 16 нм, что меньше, чем диаметр частиц, полученных традиционным электроосаждением (например, 207.7) [45]). На данных электродах в 0.5 М KHCO_3 получен формиат с выходом по току 87% и парциальной плотностью тока 63 мА/см^2 при потенциале -1.16 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Для сравнения в тех же условиях были проведены эксперименты с ГДЭ, в которых олово осаждалось электролитически при тех же потенциалах, при которых происходило восстановление ионов олова после пропитки технического углерода. Электроды с электролитически осажденным оловом показали результаты в несколько раз хуже по сравнению с ГДЭ с пропиткой. При нанесении металла на носитель большую роль играет тип структуры получаемого катализатора. Так в [45] авторы предлагают использовать в качестве электрокатализатора нанесенный электрохимическим способом на газопроницаемый электрод оловянный катализатор с особым видом торца полученных дендритов. Для этого углеродную ткань покрывают слоем олова толщиной 100 нм, напыленным электронно-лучевым испарителем. Далее на этот слой электрохимически осаждают олово, а с тыльной стороны пропитывают суспензией политетрафторэтилена (0.3 мг/см^2) для предотвращения затопления электролитом. Подготовленный катод имел однородную поверхность, покрытую катализатором. Электролиз проводили в трехкамерной ячейке с протонообменной мембраной в растворах KHCO_3 разной концентрации. Была получена производительность ячейки по формиату в 1 ммоль/м^2 с при -0.76 В относительно обратимого водородного электрода и выходом по току 62.5%. В течение 72 ч не наблюдали уменьшения плотности тока и ВТ. Влияние формы катализатора было исследовано путем сравнения с коммерческими наночастицами Sn диаметром меньше 150 нм в тех же условиях. Установлено, что ГДЭ с коммерческими катализаторами показали более низкую плотность тока.

В [46] исследовали влияние размерности катализатора на электрохимическое преобразование CO_2 в формиат путем сравнения характеристик 3D-сферических наночастиц с размером частиц около 100 нм из оксида олова и 2D-наноллистов из оксида олова толщиной 4 нм, нанесенных на ГДЭ. Суспензия SnO_x с сажой и Nafion была нанесена на ГДС (CeTech GDL240, Fuelcellstore). Эксперименты проводили в проточной ячейке непрерывного действия в однопроходном режиме.

Было показано, что при плотности тока более 100 mA/cm^2 , в результате увеличения границы раздела между 2D-катализатором и проводящей подложкой, наноллисты 2D SnO_x , по сравнению с наночастицами 3D SnO_x , более пригодны к электрохимическому восстановлению, с образованием на поверхности многовалентных центров $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Присутствие участков, содержащих многовалентное Sn на поверхности, приводят к более высокой селективности восстановления CO_2 до формиата. Однако слой катализатора на основе наноллистов легко теряет свою гидрофобность, что влияет на потенциал ГДЭ. При использовании наноллистов была достигнута парциальная плотность тока синтеза формиата 116 mA/cm^2 при катодном потенциале -1.03 В (ОВЭ) в 0.5 М водном растворе KHCO_3 , что эквивалентно скорости образования формиата $36 \text{ мкмоль/(мин см}^2\text{)}$. Эти результаты показывают важность границы раздела катализатор/подложка в определении состояний окисления и смачиваемости поверхности катализатора и, следовательно, конечных характеристик газодиффузионного электрода.

Большинство экспериментов по электровосстановлению CO_2 проводят при комнатной температуре или более низкой из-за снижения растворимости CO_2 в водных растворах при более высоких температурах. Но как показано в [47], в некоторых случаях повышение температуры способствует увеличению плотности тока электросинтеза муравьиной кислоты. В отличие от большинства работ, авторы использовали однослойный ГДЭ, в котором объединены функции газодиффузионного и каталитического слоев (КС). Диоксид олова наносили на ацетиленовую сажу методом гомогенного осаждения в воде. После сушки смешивали с порошком ПТФЭ (35 вес. %), прессовали электроды и спекали в атмосфере азота. На этих электродах проведено подробное исследование влияния рабочей температуры на электрохимическое восстановление CO_2 . Электролиз проводили при атмосферном давлении и температуре от 20 до 70°C в 2 М KHCO_3 , добиваясь максимальной плотности тока и энергоэффективности при сохранении среднего ВТ по формиату не менее 80%. Наибольшая производительность была достигнута при температуре 50°C при плотности тока 1000 mA/cm^2 . В отличие от литературы, в которой обычно описывается оптимальная рабочая температура в диапазоне от 0 до 35°C , исследуемая система лучше всего работает при 50°C . Это различие объясняется тем, что используемые ГДЭ позволяют резко сократить путь диффузии CO_2 от границы раздела газ/жидкость к катализатору SnO_x и компенсировать уменьшение растворимости CO_2 за счет увеличения коэффициента диффузии, ионной проводимости и кинетики ре-

акции. При эксплуатации в течение 24 ч была определена оптимальная температура 50°C , при которой подавляется скорость выделения водорода и, как следствие, механическая деградация ГДЭ.

Значительной проблемой процесса электровосстановления CO_2 является изменение катализатора в процессе электросинтеза. В [48] это показано на примере порошка диоксида олова. Эксперименты проводили в масштабируемой ячейке на ГДЭ с геометрической поверхностью 25 см^2 и электрокатализатором SnO_2 на углеродной подложке. Расстояние между биполярной мембраной и ГДЭ составляло 1.27 мм , которое после уточнения могло быть уменьшено до десятков микрометров. Католит – 0.4 М K_2SO_4 . В качестве анолита использовали 1 М KOH , что позволяет использовать недорогой анод из никеля. Катализатор был приготовлен путем смешивания коммерческого нанопорошка SnO_2 ($<100 \text{ нм}$, Sigma Aldrich), сажи Vulcan XC72R, и иономера Nafion или иономера PFAEM 1. Катализатор наносили на ГДС с микропористым слоем (Sigracet 39BC, Fuel Cell Store) толщиной $325 \pm 25 \text{ мкм}$. Получили формиат с ВТ 90% при 60°C и плотности тока 500 mA/cm^2 . После 11 ч работы наблюдали увеличение доли агломератов с диаметром от 850 до 1500 нм и одновременное уменьшение доли агломератов в диапазоне от 400 до 750 нм . Это приводит к увеличению диффузионных ограничений по подводу молекул диоксида углерода и приводит к увеличению скорости выделения водорода.

Ухудшение характеристик процесса электросинтеза муравьиной кислоты наблюдали как с использованием металлического олова, так и его оксидов [49]. Исследованы катализаторы в виде наночастиц олова и оксида олова (SnO_2), нанесенные (0.35 мг/см^2) на газодиффузионные слои для электрохимического восстановления диоксида углерода до формиата. Рабочие характеристики и долговечность этих электродов оценивали в электролизной ячейке с постоянным потоком водного электролита через катодную и анодную камеры и подачей углекислого газа в ГДЭ с его тыльной стороны. Электроды из SnO_2 показали пиковую плотность тока $385 \pm 19 \text{ mA/cm}^2$, в то время как электроды из Sn показали пиковую плотность тока $214 \pm 6 \text{ mA/cm}^2$, с ВТ по формиату 90.0 и 93% соответственно. SnO_2 имеет более широкий диапазон потенциалов с ВТ $> 70\%$. Соответствующие пиковые скорости синтеза формиата составляли $14.9 \pm 0.8 \text{ ммоль/м}^2 \text{ с}$ (SnO_2) и $7.4 \pm 0.6 \text{ ммоль/м}^2 \text{ с}$ (Sn) для одночасового электролиза. Проведенный после электролиза осмотр электродов и анализ катализаторов выявил химические и физические изменения обоих катодов во время электролиза, включая восстановление оксида при потенциалах более отрицательных, чем

–0.6 В (ОВЭ), агрегацию наночастиц и эрозию слоя катализатора.

Значительный интерес представляет использование для электросинтеза муравьиной кислоты гетероструктурированных интерметаллических электрокатализаторов, например CuSn ($\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$) [50]. Авторами сообщается о простом методе приготовления данных катализаторов, нанесением на пористую пену из меди посредством электроосаждения и дальнейшего прокаливания. Расчеты по теории функционала плотности (DFT) и экспериментальные результаты показали, что высокая каталитическая активность в первую очередь обусловлена границей раздела между интерметаллидами Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn , где адсорбция промежуточного соединения НСОО^* была сильнее, чем адсорбция СООН^* , а свободная энергия адсорбированного водорода была увеличена. Это приводило к подавлению выделения водорода и селективному получению формиата. При использовании ГДЭ в 1 М КОН была достигнута плотность тока 148 мА/см² и ВТ 87% формиата. Результаты настоящего исследования демонстрируют возможность использования недорогих металлов для производства эффективных биметаллических электрокатализаторов для активации CO_2 .

Много внимания уделяется возможности использования электросинтезированной муравьиной кислоты для производства электроэнергии. В [13] исследовано преобразование муравьиной кислоты в энергию в топливном элементе с “прямой” муравьиной кислотой и в реакциях дегидрирования для подачи водорода в топливный элемент с полимерно-электролитной мембраной. Изучено влияние растворителя и состава электролита для различных вариантов архитектуры рабочих электродов – катодов, влияния рН, давления CO_2 и химической природы электродных материалов – электрокатализаторов. На основании полученных результатов сделан вывод: чтобы получить лучшие характеристики и максимальную эффективность процесса электролиза, необходимо обеспечить высокую селективность с фарадеевской эффективностью, близкой к 100%, при низком перенапряжении с высокой габаритной плотностью тока и долговременной стабильностью. Признано, что оптимизация активности и стабильности без ущерба для селективности электрокатализаторов является одной из самых больших проблем, которые необходимо решить для практической реализации этого процесса. Следует отметить, что электрокатализаторы должны быть экономичными для крупномасштабного промышленного применения.

При изготовлении ГДЭ для электровосстановления CO_2 используют различные методы и материалы. Обычно используют печные сажи типа

Vulcan и нанесение катализатора в виде суспензии в органическом растворителе на углеродный носитель. Очень редко применяется метод прессования электрода из сухих компонентов с применением ацетиленовой сажи. Данный метод был использован при изготовлении ГДЭ для процесса синтеза формиата и его использования в топливных элементах [51]. Электрод состоял из смеси ацетиленовой сажи (Alfa-Aesar, 99.9%), графита (Timrex, T150) и ПТФЭ (TF 9207Z, Duynon) в соотношении 4 : 1.5 : 3 и активного металла Sn (Sigma-Aldrich, в виде нанопорошка, <150 нм). Компоненты смешивали в ножевой мельнице и прессовали на гидрофобный газодиффузионный слой (Sigracet GDL 35BC). Полученный электрод спекали при 340°C в атмосфере азота. Ацетиленовая сажа демонстрирует очень хорошие рабочие характеристики в качестве углеродной составляющей для ГДЭ из-за ее благоприятной сети каналов, распределения пор и высокой электропроводности, несмотря на то, что она имеет довольно небольшую площадь поверхности (БЭТ: 75 м²/г) по сравнению с другими углеродными материалами. Соответствующая площадь поверхности по БЭТ ГДЭ составляла 16 м²/г при содержании металла 5 мг/см². Полученные результаты по электросинтезу формиата представлены в табл. 2.

В [52] исследовали замкнутый цикл “электричество–формиат–электричество” в электролизере с ГДЭ на основе катализатора SnO_2 на сажевом носителе (Vulcan XC72R) в 1.0 М растворе КОН при плотности тока 251 мА/см² (–1.43 В). В течение 1 ч получен 0.5 М раствор формиата с фарадеевской эффективностью 80%. Раствор без предварительной обработки использовали в качестве топлива в топливном элементе, который состоял из PdCeO_2/C -анода и FeCo/C -катода с пиковой плотностью мощности 92 мВт/см². В этом исследовании продемонстрирована перспектива высокоэффективного использования CO_2 для его связывания в жидкое топливо, а также получения и хранения энергии, т.е. эффективность схемы $\text{CO}_2 \rightarrow \text{НСООН} \rightarrow$ электроэнергия.

3. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Катализаторы на основе висмута часто используют в виде электроосажденных на углеродную основу наночастиц [53–55]. Ультратонкие наночастицы висмута (толщина: 1.21–1.55 нм) получали при трансформировании *in situ* в условиях катодного восстановления CO_2 с многослойной структурой моноклинного шеелитового ванадата висмута (S-BiVO_4) [53]. При электровосстановле-

нии CO_2 до формиата в 1 М KHCO_3 при -1.0 В (ОВЭ) электроды с таким катализатором показали высокую эффективность с ВТ $\approx 97.4\%$ и плотностью тока 105.4 mA/cm^2 . Примечательно, что в рекордно широком окне потенциалов в 750 мВ от начального -0.65 В до максимального -1.4 В выходы по току формиата всегда превышали 90% . Полученный тафелевский наклон составляет 133 мВ/дек, что близко к 118 мВ/дек, ожидаемому для процессов, ограниченных скоростью начальной стадии переноса первого электрона. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что высокая активность и селективность наноллистов висмута объясняются быстрой кинетикой переноса протона от электролита к промежуточному продукту HCOO^- .

В [54] в качестве катализатора использовали наноллисты $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (ВОС–NS висмута оксид карбонат), содержащие высокие концентрации кислородных вакансий. Сообщается об общей стратегии приготовления катализатора путем *in situ* электрохимического превращения прекурсора BiPO_4 в условиях электровосстановления CO_2 . Сначала BiPO_4 восстанавливается *in situ* до металлического Bi, затем последовательно окисляется до ВОС, который действует как активная и стабильная фаза, катализирующая образование формиата. ВОС–NS растет равномерно вертикально на подложке из копировальной бумаги, формируя дополнительную поверхность сшитых 3D ВОС–NS, которая обеспечивает большую площадь контакта электролита и электрокатализатора и открытый канал для быстрого массопереноса. На поверхности имеется много отверстий, что увеличивает поверхность активных краевых участков. Напротив, коммерческий ВОС имеет морфологию нанопластин с менее развитой структурой. Полученный электрокатализатор проявляет высокую эффективность в широкой области потенциалов в проточной ячейке и позволяет получать формиат с парциальной плотностью тока 930 mA/cm^2 с ВТ 93% при -1.55 В (ОВЭ). Экспериментальные результаты и расчеты теории функционала плотности подтверждают, что поверхность катализатора, содержащая высокие концентрации кислородных вакансий, способствует образованию формиата. Это связано с быстрой кинетикой реакции в направлении образования промежуточного продукта на дефектных наноллистах $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Наличие кислородных вакансий может ускорить перенос электронов, способствовать адсорбции и активации CO_2 , оптимизировать адсорбцию и десорбцию промежуточных соединений. ВОС–NS демонстрируют лучшие показатели восстановления CO_2 , чем коммерческие ВОС. Эта работа представляет собой полезное руководство для разработки эффективных электрокатализаторов методом электрохимического преобразования *in situ*.

В [55] наноллисты висмута на саже Vulcan XC72 в присутствии иономера Nafion были получены путем электровосстановления органического соединения висмута $\text{Bi}_9(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$, нанесенного на коммерческий ГДС Sigracet. Каркасы из наноллистов висмута с гибридной границей раздела Bi/Bi–O обеспечивают восстановление CO_2 до муравьиной кислоты (см. табл. 2). Гибридная поверхность наноллистов Bi/Bi–O способствует адсорбции CO_2 и защищает структуру свежеприготовленных поверхностей, улучшает их активность и стабильность в отношении электровосстановления CO_2 . Поверхность полученного катализатора состоит из двумерных переплетенных наноллистов Bi на микропористом углеродном слое. Эксперименты проводили в трехкамерной ячейке с анионообменной мембраной, подачей избытка CO_2 и прокачкой католита и анолита. Выход по току HCOOH может достигать более $85\text{--}90\%$ в 1 М KHCO_3 или КОН в течение как минимум 10 ч при плотности тока около 400 mA/cm^2 . Эта работа показывает, что модификация электрокатализаторов поверхностными кислородными группами является многообещающим методом регулирования активности и стабильности для селективного восстановления CO_2 до HCOOH .

Структурные дефекты оказывают глубокое положительное влияние на электрокаталитические характеристики висмута. В [56] двустенные нанотрубки из оксида висмута с фрагментированной поверхностью готовят в качестве шаблона, наносят на ГДС и катодно превращают в дефектные висмутовые нанотрубки. Этот преобразованный электрокатализатор позволяет с высокой эффективностью восстанавливать CO_2 до HCOOH . Расчеты с использованием теории функционала плотности показали, что высокая активность и селективность обусловлены большим количеством дефектных участков на поверхности висмута, которые стабилизируют промежуточное соединение *ОСНО. При электролизе в реакторе с проточной ячейкой и непрерывно циркулирующим со скоростью 10 $\text{cm}^3/\text{мин}$ раствором католита 1 М КОН достигнута плотность тока ~ 288 mA/cm^2 при -0.61 В с ВТ 97% . Кроме того, этот электрокатализатор, соединенный с кремниевыми фотокатодами, обеспечивает высокоэффективное фотоэлектрохимическое восстановление диоксида углерода.

Следует отметить, что процесс электровосстановления CO_2 до HCOOH еще далек от практического применения, но тем не менее в [57] авторы предлагают совместить его с анодным процессом обезвреживания сточных вод. ГДЭ был изготовлен прямым электроосаждением наноллистов Bi на ГДС из раствора, содержащего 0.05 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и 1.5 М HCl . Электролиз проводили в трехкамер-

ной ячейке с протонообменной мембраной в растворе 0.5 М KHCO_3 , анолит – 0.5 М KCl . Найдено оптимальное время осаждения нанолитов, составившее 1 мин. Толщина нанолитов 6–8 мкм. Лучшие результаты получены при потенциале –1.7 В (Ag/AgCl) с выходом по току 92%, при плотности тока 37 mA/cm^2 и скорости синтеза формиата 1850 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ c})$. Одновременно, в анодной камере эффективность обесцвечивания метилового оранжевого и уменьшения величины химически потребляемого кислорода (ХПК) достигли 100 и 55% соответственно. Эффективность полученного электрода авторы связывают с большой площадью поверхности Vi , наличием на его поверхности оксида Vi_2O_3 , который обеспечивает термодинамическую стабильность промежуточных соединений и отрицательно влияет на скорость выделения водорода.

Значительное влияние на активность ГДЭ с висмутовым катализатором может оказать изменение смачиваемости каталитического слоя при добавлении в него ПТФЭ [58]. Составляющие ГДЭ компоненты представлены в табл. 2. Площадь электрода – 0.66 cm^2 , содержание катализатора (порошок ViOON) – 0.65 mg/cm^2 . Электролиз проводили в проточной ячейке с протонообменной мембраной Nafion 1110 с циркулирующим катодитом 1 М KOH при скорости подачи CO_2 9 мл/мин. Концентрацию ПТФЭ варьировали от 19 до 50 мас. %. Лучшие результаты по электросинтезу формиата получены при содержании ПТФЭ 30 мас. %. Результаты представлены в табл. 2. Угол смачивания катализатора без ПТФЭ изменялся с 153° перед электролизом до 39° после электролиза. В присутствии ПТФЭ угол менялся с 153° до 93°, что значительно сказывается на результатах электролиза и увеличивает стабильность тока во времени. Таким образом, в работе показано, что умеренная гидрофобность слоя катализатора может создать микросреду с балансом между газообразным CO_2 и жидким электролитом внутри слоя катализатора, что уменьшает толщину диффузионного слоя для ускорения массопереноса субстратов (CO_2 и H_2O) и формирует высокоактивные реакционные зоны трехфазного контакта катализатор–электролит– CO_2 .

Один из методов приготовления катализатора из Vi включает в себя химическое осаждение металлического Vi из раствора его соли на сажу Vulcan XC72R [59]. ГДЭ с этим катализатором на углеродной основе ($\text{Vi}/\text{C}-\text{NP}$) испытывали в электролитической ячейке фильтр-прессного типа при плотности тока в интервале от 90 до 300 mA/cm^2 . Изучено электрокаталитическое восстановление CO_2 до формиата в непрерывном режиме за один проход. Содержание наночастиц Vi в рабочем слое составляло около 20 мас. %, геометрическая

поверхность электрода 10 cm^2 . В качестве катодита использовали раствор 0.5 М KCl + 0.45 М KHCO_3 . Электрод сравнения Ag/AgCl в 3.4 М KCl . Катодная и анодная камеры были разделены катионообменной мембраной Nafion 117, подачу чистого CO_2 осуществляли со скоростью 200 мл/мин при атмосферном давлении при 20°C. Изучено влияние плотности тока и расхода электролита на геометрическую площадь поверхности электрода (Q/A) на производительность процесса. Результаты влияния плотности тока на фарадеевскую эффективность представлены в табл. 2. Установлено, что при Q/A 0.57 $\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ и плотности тока от 90 до 300 mA/cm^2 фарадеевская эффективность изменяется от 92.4 до 70.6%, а концентрация формиата возрастает от 2.04 до 5.2 г/л. При плотности тока 150 и 200 mA/cm^2 фарадеевская эффективность составила около 80%. При 200 mA/cm^2 было получено 4 г/л формиата с выходом по току 80%. Самая высокая концентрация формиата составила 18 г/л за счет значительного снижения фарадеевской эффективности. Катодный потенциал и напряжение на ячейке составили при 90 mA/cm^2 – 1.3 и 3.1 В, при 300 mA/cm^2 – 2.5 и 5.4 В соответственно. Результаты, полученные в этом исследовании, свидетельствуют о том, что Vi -ГДЭ позволяет работать непрерывно в электрохимической ячейке с высокими плотностями тока (до 300 mA/cm^2) с получением высоких значений концентрации целевого продукта – формиата с одним проходом катодита через ячейку. Следует отметить, что производительность процесса может быть улучшена за счет оптимизации конструкции реактора и рабочих условий.

Исследователи из Австралии в [60] предлагают использовать гидрофильный ГДЭ. Это мотивируется тем, что используемые электроды с различными гидрофобными составляющими со временем промокают, трехфазная граница раздела реагент/катализатор/электролит резко уменьшается, селективность и активность процесса снижаются. Предлагается в порах медных трубок, с диаметром пор 150–160 мкм, формировать нанолиты на основе $\text{Vi}/\text{Vi}_2\text{O}_3$ путем электроосаждения висмута с последующим окислением при 220°C в трубчатой печи в атмосфере воздуха. Термическое окисление при умеренной температуре приводит к появлению дефектных участков и шероховатости поверхности, что увеличивает эффективность работы электродов. Электроосаждение Vi проводили с использованием импульсов тока или непрерывно. Импульсное осаждение висмута дает лучшие результаты. В этом случае, висмут осаждается в виде более тонких листов и ближе к выходу поры в электролит. Полученные нанолиты $\text{Vi}/\text{Vi}_2\text{O}_3$ имели толщину ~20 нм. Диоксид углерода пропускали через поры с нанолитами $\text{Vi}/\text{Vi}_2\text{O}_3$ в электролит со скоростью 20 мл/мин. Самую высокую пар-

циальную плотность тока, более 100 мА/см² с ВТ около 85%, наблюдали в 0.5 М растворе бикарбоната калия при полном окислении висмута.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании совокупности систематизированных нами результатов можно сделать вывод о том, что наиболее эффективными электрокатализаторами для электрокаталитического восстановления CO₂ в муравьиную кислоту в водных растворах электролитов являются Sn и Bi в наноразмерном состоянии на углеродистой подложке и газодиффузионные электроды на их основе (Sn–ГДЭ) и (Bi–ГДЭ). Газодиффузионные электроды позволили решить проблему массопереноса слаборастворимого субстрата CO₂ на поверхность 3-фазного контакта катализатор–электролит–CO₂ и поднять плотность тока до 800 мА/см² для Sn–ГДЭ с фарадеевской эффективностью по целевому продукту, близкой к 80% и 930 мА/см² для Bi–ГДЭ с выходом по току 93%. Необходимо отметить, что проводятся дальнейшие исследования интенсификации этого процесса для снижения капитальных затрат и повышения его гибкости, необходимой для сглаживания пиков колебаний возобновляемой энергии. Например, в [29] рассмотрена возможность оптимизации параметров протекания процесса электрокаталитического восстановления CO₂ до формиата с плотностью тока до 1.8 А/см² при использовании однослойного ГДЭ на основе наночастиц оксида олова. Индивидуально оптимизированы отдельные параметры процесса: тип катиона электролита, количественное содержание катализатора и степень гидрофобности электрода. Авторы приходят к выводу, что объединение оптимизированных параметров позволит поддерживать фарадеевскую эффективность свыше 70% до достижения этой плотности тока.

Наиболее оптимальными конструкциями для проведения процесса являются проточные ячейки – реакторы фильтр-пресного типа с катионообменной мембраной. Продемонстрирована высокая эффективность схемы CO₂ → HCOOH → → электроэнергия в низкотемпературном топливном элементе.

Установлено, что для получения лучших характеристик и максимальной эффективности процесса электрокаталитического синтеза муравьиной кислоты из CO₂ и H₂O необходимо обеспечить высокую селективность электрокатализаторов с фарадеевской эффективностью, близкой к 100% при низком перенапряжении с высокой габаритной плотностью тока и долговременной стабильностью. Признано, что оптимизация активности и стабильности без ущерба для селективности электрокатализаторов является одной

из самых больших проблем, которые необходимо решить для практической реализации этого процесса. Следует отметить, что электрокатализаторы должны быть сравнительно дешевыми для крупномасштабного промышленного применения. С этой точки зрения, металлы Sn и Bi вполне удовлетворяют этим требованиям. ГДЭ на их основе демонстрируют близкие результаты по эффективности, и выбор в пользу того или другого металла покажут дальнейшие исследования ресурса их стабильной работы и возможности регенерации при значительном снижении активности. Проведенные исследования деградации ГДЭ на основе SnO₂ и Bi₂O₃ в сильно щелочной среде с учетом влияния двух факторов – растворение катализатора и промокание электродов – выявили некоторые преимущества ГДЭ на основе Bi₂O₃.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lim, R.J., Xie, M., Sk, M.A., Lee, J.M., Fisher, A., Wang, X., and Lim, K.H., A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts, *Catal. Today*, 2014, vol. 233, p. 169.
2. Liu, H., Zhu, Y., Ma, J., Zhang, Z., and Hu, W., Recent Advances in Atomic – Level Engineering of Nanostructured Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction, *Advanced Functional Mater.*, 2020, vol. 30, p. 1910534.
3. Du, D., Lan, R., Humphreys, J., and Tao, S., Progress in inorganic cathode catalysts for electrochemical conversion of carbon dioxide into formate or formic acid, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, p. 661.
4. *Carbon dioxide as chemical feedstock*. Ed. Michele Aresta, Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 414 p.
5. Hori, Y., Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes, In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. Vayenas, C.G., White, R.E., and Gamboa-Aldeco, M.E., vol. 42. N.Y.: Springer, 2008, p. 89–189.
6. Malkhandi, S. and Siang, Y.B., Electrochemical conversion of carbon dioxide to high value chemicals using gas diffusion electrodes, *Curr. Opinion in Chem. Eng.*, 2019, vol. 26, p. 112.
7. Anastas, P.T. and Warner, J.C., *Green Chemistry: Theory and practice*, London: Oxford University Press, 1998, 144 p.

8. Li, L., Huang, Y., and Li, Y., Carbonaceous materials for electrochemical CO₂ reduction, *Energy Chem.*, 2020, vol. 2, p. 100024.
9. Weekes, D.M., Salvatore, D.A., Reyes, A., Huang A., and Berlinguette, C.P., Electrolytic CO₂ reduction in a flow cell, *Acc. Chem. Res.*, 2018, vol. 51, p. 910.
10. Burdyny, T. and Smith, W.A., CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially – relevant conditions, *Energy Environ. Sci.*, 2019, vol. 12, p. 1442.
11. Higgins, D., Hahn, C., Xiang, C., Jaramillo, T.F., and Weber, A.Z., Gas-diffusion electrodes for carbon dioxide reduction : a new paradigm, *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, p. 317.
12. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Парфенов, В.А., Пономаренко, И.В. Электросинтез H₂O₂ из O₂ в газодиффузионном электроде на основе мезоструктурированного углерода CMK-3. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 299. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Parfenov, V.A., and Ponomarenko, I.V., Electrosynthesis of H₂O₂ from O₂ in Gas Diffusion Electrodes Based on Mesostructured Carbon CMK-3, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 192.]
13. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., and Huang, K.-W., Enabling storage and utilization of Low-carbon electricity: power to formic acid, *Energy Environmental Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1194.
14. Irtem, E., Andreu, T., Parra, A., Hernander-Alonso, M.D., Garcia-Rodriguez, S., Riesco-Garcia, J.M., Penelas-Perez, G., and Morante, J.R., Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE, *J. Mater. Chem. A.*, 2016, vol. 4, p. 13582.
15. Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullon, J., Saez, A., Montiel, V., and Irabien, A., Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate, *J. Util. CO₂*, 2017, vol. 18, p. 222.
16. Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Transferring electrochemical CO₂ reduction from semi-batch into continuous operation mode using gas diffusion electrodes, *Chem. Eng. Technol.*, 2016, vol. 39, p. 2042.
17. Петрий, О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1. [Petrii, O.A., The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum metals (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1.]
18. Finn, C., Schnittger, S., Yellowlees, L.J., and Love, J.B., Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 1392.
19. Agarw, A.S., Zhai, Y., Hill, D., and Sridhar, N., The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility, *Chem. Sus. Chem.*, 2011, vol. 4, p. 1301.
20. Subin, P., Wijaya, D.T., Jonggeol, D.T., Na, J., and Lee, C.W., Towards the Large-Scale Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 253.
21. Tan, X., Yu, C., Ren, Y., Song, C., Li, W., and Qiu, J., Recent advances in innovative strategies the CO₂ electroreduction reaction, *Energy Environmental Sci.*, 2021, vol. 14, p. 765.
22. Shaima, A. Al-Tamreh, Mohamed, H. Ibrahim, Muf-tah, H. El – Naas, Jan, Vaes, Deepak, Pant, Abdelbaki, Benamor, and Abdulkaren, Amhamed, Electroreduction of Carbon Dioxide into Formate: A Comprehensive Review, *ChemElectroChem.*, 2021, vol. 8, p. 3207.
23. Gao, D., Wei, P., Li, H., Lim, L., Wang, G., and Bao, X., Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO₂ Reduction, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2021, vol. 37, p. 2009021.
24. Bienen, F., Lowe, A., Hildebrandt, J., Hertle, S., Schonfogel, D., Kopljar, D., Wagner, N., Klemm, E., and Fridrich, K.A., Degradation study on tin- and bismuth-based gas-diffusion electrodes during electrochemical CO₂ reduction in highly alkaline media, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 62, p. 367.
25. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, Shih., Smart, S., Zhu, Z., Wang, H., and Yuan, Z., Stand – Alone asymmetric hollow fiber gas-diffusion electrodes with distinguished brobze phases for high-efficiency CO₂ electrochemical reduction, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 298, p. 120538.
26. An, X., Li, S., Hao, X., Xie, Z., Du, X., Wang, Z., Hao, X., Abudula, A., and Guan, G., Common strategies for improving the performances of tin and bismuth-based catalysts in the electrocatalytic reduction of CO₂ to formic acid formate, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2021, vol. 143, p. 110952.
27. Rablee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., and Yuan, Z., Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value – added products: a review, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1959.
28. Grigioni, Ivan, Laxmi, Kishore Sagar, Yuguang, C., Li, Geonhni, Lee, Yu, Yan, Koen, Bertens, Rui Kai, Miao, Xue, Wang, Jehad, Abed, Da Hye, Wong, F., Pelayo, Garcia de Arquer, Alexander, H., Ip David, Sinton, and Edvard, H. Sargent, CO₂ Electroreduction to Formate at a Partial Current Density of 930 mA cm⁻² with Inp Colloidal Quantum Dot Derived Catalysts, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 79.
29. Lowe, A., Schmidt, M., Bienen, F., Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Optimizing reaction and gas diffusion electrodes applied in CO₂ reduction reaction to formate to reach current densities up to 1.8 A cm⁻², *ACS Sustainable Chem. Engineering*, 2021, vol. 9, p. 4213.
30. Byeong-Uk, Choi, Ying Chuan, Tan, Hakhyeon, Song, Kelvin, Berm Lee, and Jihun, Oh, System Design Considerations for Enhancing for Electroreduction of Formate from Simulated Flue Gas, *ACS Sustainable Chem Eng.*, 2021, vol. 9, p. 2348.
31. Duarte, M., Daems, N., Hereijgers, J., Arenas-Esteban, D., Bals, S., and Breugelmanns, T., Enhanced CO₂ electroreduction with metal–nitrogen-doped carbons

- in a continuous flow reactor, *J. CO₂ Utilization*, 2021, vol. 50, p. 101583.
32. Prangan, D., Dibyajyoti, VSK Ya., and Mihir Kumar, P., Progress in the electrochemical reduction of CO₂ to formic acid: A review on current trends and future prospects, *J. Environmental Chem. Engineering*, 2021, vol. 9, p. 106394.
 33. Etienne, B. and Marc, R., Molecular Electrochemical Reduction of CO₂ beyond two Electrons, *Trends in Chemistry*, 2021, vol. 3, p. 359.
 34. Senocrate, A. and Battaglia, C., Electrochemical CO₂ reduction at room temperature status and perspectives, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 36, p. 102373.
 35. Guan, Y., Liu, M., Rao, X., Liu, Yu., and Zhang J., Electrochemical reduction of carbon dioxide (CO₂): bismuth-based electrocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 13770.
 36. Zhang, S., Chen, C., Yu, H., and Li, F., Materials and System design for direct electrochemical CO₂ conversion in capture media, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 18785.
 37. Cheng, F., Zhang, X., Mu, K., Jio, M., Wang, Z., Limpachanangkul, P., Chalermsinwan, B., Gao, Y., Li, Y., Chen, Z., and Lin, L., Recent Progress of Sn – Based Derivative catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2000799.
 38. Wang, Q., Cai, Chao, Dai, M., Fu, J., Zhang, X., Li, H., Zhang, H., Chen, K., Lin, Y., Li, H., Hu, J., Miyauchi, M., and Liu, M., Recent Advances in Strategies for improving the Performance of CO₂ Reduction Reaction on Single Atom Catalysts, *Small Science*, 2021, vol. 1, p. 2000028.
 39. Thijs, B., Ronge, J., and Martens, J.A., Selective electrochemical reduction of CO₂ to formic acid in a gas phase reactor with by-product recirculation, *Sustainable Energy and Fuels*, 2021, vol. 5, p. 1867.
 40. Осетрова, Н.В., Захарян, А.В., Васильев, Ю.Б., Багоцкий, В.С. *Электрохимическое восстановление углекислого газа. В кн.: Электросинтез мономеров (Прогресс электрохимии органических соединений)*. М.: Наука, 1980. С. 220. [Osetrova, N.V., Zaharyan, A.V., Vasilev, Yu.B., and Bagotskij, V. S., Electrochemical reduction of carbon dioxide, *In Electrosynthesis monomerov (Advanced electrochemical of organic compounds)*, (in Russian), М.: Science, 1980, p. 220.]
 41. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Салтыков, Ю.В. *Электросинтез в гидрофобизированных электродах*, Новосибирск: Из-во СО РАН, 2011. 170 с. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Saltykov, Yu.V., *Electrosynthesis in Waterproofed Electrodes (in Russian)*, Novosibirsk: Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2011, 170 p.] (http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1781580#1)
 42. Qian, Y., Liu, Y., Tang, H., and Lin, B.-L., Highly efficient electroreduction of CO₂ to formate by nanorod@2D nanosheets SnO, *J. CO₂ Utilization*, 2020, vol. 42, p. 101287.
 43. Sakaishi, K., Oaki, Y., Uchiyama, H., Hosono, E., Zhou, H., and Imai, H., Aqueous solution synthesis of SnO nanostructures with tuned optical absorption behavior and photoelectrochemical properties through morphological evolution, *Nanoscale*, 2020, vol. 2, p. 2424.
 44. Wang, Q., Wu, Y., Zhu, C., Xiong, R., Deng, Y., Wang, X., Wu, C., and Yu, H., Sn nanoparticles deposited onto a gas diffusion layer via impregnation-electroreduction for enhanced CO₂ electroreduction to formate, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 369, p. 137662.
 45. Lim, J., Kang, P.W., Jeon, S.S., and Lee, H., Electrochemically deposited Sn catalysts with dense tips on a gas diffusion electrode for electrochemical CO₂ reduction, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 9032.
 46. Li, M., Idros, M.N., Wu, Y., Garg, S., Gao, S., Lin, R., Rabiee, H., Li, Z., Ge, L., Rufford, T.E., Zhu, Z., Lid, L., and Wang, G., Unveiling the effects of dimensionality of tin oxide-derived catalysts on CO₂ reduction by using gas-diffusion electrodes, *React. Chem. Eng.*, 2021, vol. 6, p. 345.
 47. Löwe, A., Rieg, C., Hierlemann, T., Salas, N., Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Influence of Temperature on the Performance of Gas Diffusion Electrodes in the CO₂ Reduction Reaction, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 4497.
 48. Chen, Y., Vise, A., Klein, W.E., Cetinbas, F.C., Kariuki, N.N., Myers, D.J., Smith, W.A., Deutsch, T.G., and Neyerlin, K.C., A robust, scalable platform for the electrochemical conversion of CO₂ to formate; identifying pathways to higher energy efficiencies, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 1825.
 49. Sen, S., Brown, S.M., Leonard, McL., and Brushett, F.R., Electroreduction of carbon dioxide to formate at high current densities using tin and tin oxide gas diffusion electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 49, p. 917.
 50. Wang, J., Zou, J., Hu, X., Ning, S., Wang, X., Kang, X., and Chen, S., Heterostructured intermetallic CuSn catalysts: high performance towards the electrochemical reduction of CO₂ to formate, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 27514.
 51. Bienen, F., Kopljar, D., Lowe, A., Aßmann, P., Stoll, M., Roßner, P., Wagner, N., Friedrich, A., and Klemm, E., Utilizing Formate as an Energy Carrier by Coupling CO₂ Electrolysis with Fuel Cell Devices, *Chem. Ing. Tech.*, 2019, vol. 91, p. 872.
 52. Xiang, H., Miller, H.A., Bellini, M., Christensen, H., Scott, K., Rasul, S., and Yu, E.H., Production of formate by CO₂ electrochemical reduction and its application in energy storage, *Sustainable Energy and Fuels*, 2020, vol. 4, p. 277.
 53. Ma, W., Bu, J., Liu, Z., Yan, C., Yao, Y., Chang, N., Zhang, H., Wang, T., and Zhang, J., Monoclinic Scheelite Bismuth Vanadate Derived Bismuthene Nanosheets with Rapid Kinetics for Electrochemically Reducing Carbon Dioxide to Formate, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, p. 2006704.
 54. Fan, T., Ma, W., Xie, M., Liu, H., Zhang, Yang, S., Huang, P., Dong, Y., Chen, Z., and Yi, X, Achieving high current density for electrocatalytic reduction of CO₂ to formate on bismuth-based catalysts, *Cell Reports Phys. Sci.*, 2021, vol. 2, p. 100353.
 55. Yang, J., Wang, X., Qu, Y., Wang, X., Huo, H., Fan, Q., Wang, J., Yang, L.-M., and Wu, Y., Bi-dased metal-or-

- ganic framework Derived Leafy Bismuth Nanosheets for Carbon Dioxide Electroreduction, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 2001709.
56. Gong, Q., Ding, P., Xu, M., Zhu, X., Wang, M., Deng, J., Ma, Q., Han, N., Zhu, Y., Lu, J., Feng, Z., Li, Y., Zhou, W., and Li, Y., Structural defects on converted bismuth oxide nanotubes enable highly active electrocatalysis of carbon dioxide reduction, *Nature Commun.*, 2019, vol. 10, p. 2807.
57. Wang, Q., Zhu, C., Wu, C., and Yu, H., Direct synthesis of bismuth nanosheets on a gas diffusion layer as a high-performance cathode for a coupled electrochemical system capable of electroreduction of CO₂ to formate with simultaneous degradation of organic pollutants, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 319, p. 138.
58. Xing, Z., Hu, X., and Feng, X., Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO₂ Electrolysis to Formate, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 1694.
59. Diaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullon, J., Garcia-Cruz, L., Montiel, V., and Irabien, A., CO₂ electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes, *J. CO₂ Utilization*, 2019, vol. 34, p. 12.
60. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., Smart, S., Zhu, Z., and Yuan, Z., Shape-tuned electrodeposition of bismuth-based nanosheets on flow-through hollow fiber gas diffusion electrode for high-efficiency CO₂ reduction to formate, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 286, p. 119945.

УДК 546.824+546.26+544.6.076.324.1+541.13

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ КАК АНОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ¹

© 2022 г. И. А. Стенина^a, Т. Л. Кулова^b, А. В. Десятов^c, А. Б. Ярославцев^{a, *}^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 05.12.2021 г.

Принята к публикации 06.01.2022 г.

Золь–гель-методом синтезированы композиты на основе титаната лития, в которых в качестве проводящих добавок использованы углеродные нанотрубки (УНТ), в том числе гетерозамещенные, или графеноподобные наночешуйки (УНЧ) и углеродное покрытие, сформированное при пиролизе сахарозы (С). Введение углеродных нанотрубок приводит к значительному увеличению обратимой разрядной емкости композитов, в том числе при высоких плотностях тока за счет формирования трехмерной сетки для быстрого переноса ионов лития и электронов между частицами анодного материала. Так, при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г обратимые разрядные емкости композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{УНТ}$ составили 130, 107, 94 и 71 мА ч/г соответственно. Использование УНЧ в качестве проводящей добавки не приводит к значимому улучшению свойств анодного материала.

Ключевые слова: титанат лития, углеродные нанотрубки, композиты, анодные материалы, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0424857022080126

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) уверенно вошли в жизнь современного человека в качестве источников питания для портативного оборудования. Сферы их применения постоянно расширяются, внедряясь в новые области, включая беспроводные инструменты, транспортные средства [1–3]. Возможность их широкого внедрения в большую энергетику ограничивается лишь низкой распространенностью лития в земной коре [4]. В этой сфере, вероятно, со временем будут доминировать натрий-ионные аккумуляторы [5–8]. Однако все перечисленные области применения требуют не только наличия высокой емкости аккумуляторов, но и их высокой мощности, которая подразумевает возможность быстрой отдачи энергии при сохранении высокой емкости [9–13]. Немаловажным фактором является и возможность быстрого заряда аккумулятора, а также стабильность его работы. Следует заметить, что емкость ЛИА определяется электродными матери-

лами, из которых формируются их катод и анод [14, 15]. В то же время скорость заряда и разряда ЛИА во многом зависит от электролита [16–22]. Не менее важные требования предъявляются и к электродным материалам. Сочетание возможности обратимого протекания окислительно-восстановительных процессов в определенном диапазоне потенциалов в ходе процессов литирования и делитирования, наличия литий-ионной и электронной проводимости наблюдается для достаточно узкого круга соединений. Обычно проводимость электродных материалов оказывается недостаточно высокой. Одним из возможных подходов к преодолению этой проблемы является переход к наноматериалам, в которых диффузионный путь от поверхности частицы до ее центра крайне мал [4, 23–26]. При этом необходимым требованием является и быстрая доставка ионов лития и электронов к поверхности каждой частицы [27–29]. Для решения этой проблемы используют проводящие покрытия, в частности углеродные [29–31]. Их свойства во многом определяются и методом формирования покрытия [32–35], которое должно быть сплошным, обеспечивая формирование непрерывной проводящей сетки и

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

надежного контакта с каждой частицей по всей ее поверхности. При этом массовая доля покрытия в электродном материале обычно поддерживается невысокой, поскольку оно не обладает собственной электрохимической активностью и ограничивает емкость материала [33, 36]. Оптимальным способом нанесения проводящего покрытия является его формирование в ходе синтеза электродного материала (метод *in situ*), что должно не только обеспечивать равномерность покрытия, но и надежность контакта, одновременно ограничивая размер растущих частиц [37]. Однако этот метод можно использовать далеко не для всех материалов в силу особенностей методов их синтеза.

Одним из распространенных анодных материалов является титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), который характеризуется достаточно высокой электрохимической емкостью и высокой стабильностью циклирования [38–40]. Его структурную формулу можно представить в виде $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. Этот материал способен принять еще один ион лития на формульную единицу, переходя в структуру шпинели $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). При этом 60% ионов титана меняет степень окисления до 3+, что определяет его теоретическую емкость, равную 175 мА ч/г [39, 40]. Процесс заряда протекает при величине потенциала около 1.55 В относительно литиевого электрода. Емкость данного материала можно повысить при циклировании в более широком диапазоне потенциалов – до 0.01 В относительно литиевого электрода [41–43]. Однако это приводит к ускоренной деградации электрода, в силу чего данный подход используется сравнительно редко. Для повышения мощности ЛИА с анодом из титаната лития используется нанесение на него углеродного покрытия, полученного при разложении органических веществ [44–47], или введение мезопористых углеродных материалов [48–50]. Среди углеродных материалов, используемых для формирования композиционных электродов, широкое распространение получили углеродные нанотрубки и графен [51–53]. Их введение позволяет улучшить и мощность ЛИА на основе титаната лития [54–60]. Однако точечный контакт между частицами титаната и углеродными наноматериалами, достигающийся в ходе механохимической обработки, не является оптимальным. Для улучшения доставки лития по всей поверхности частиц и обеспечения быстрого переноса представляется перспективным сочетание обоих подходов – формирование углеродного покрытия и введение одно- или двумерных углеродных наноматериалов, однако для получения последних нужны специфические условия, которые не подходят для синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. С этой точки зрения, представляется, что свойства композита титаната лития с углеродным покрытием, полученным методом *in situ*, можно заметно

улучшить за счет дополнительного введения одно- и двумерных углеродных наноматериалов. Это может обеспечить не только меньшие размеры частиц $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (меньшую длину диффузионного пути) в композитах за счет ограничения их роста при добавлении прекурсора углерода в ходе синтеза, но и лучший контакт между частицами материала за счет образования проводящих сетей в композитах при добавлении углеродных наноматериалов.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез и исследование электрохимических свойств анодных материалов на основе титаната лития с углеродным покрытием, связанным в трехмерную сетку углеродными нанотрубками (УНТ) или графеноподобным материалом – углеродными наночешуйками (УНЧ). Для улучшения сцепления нанотрубок с поверхностью титаната лития и повышения проводимости были опробованы и гетерозамещенные УНТ, содержащие атомы азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные наноматериалы – углеродные нанотрубки, в том числе гетерозамещенные (Н-УНТ) и углеродные наночешуйки – получали методом химического осаждения из паровой фазы по методике, описанной в [59]. Прекурсор титаната лития синтезировали золь–гель-методом по методике [61], согласно которой стехиометрические количества бутаоксида титана (Alfa Aesar, 99%) и карбоната лития (Fluka, 99%) сначала растворяли в смеси этанола и азотной кислоты, затем добавляли раствор лимонной кислоты (Sigma-Aldrich, >98%) в минимальном количестве воды. Реакционную смесь сушили при 95°C и отжигали при 400°C на воздухе в течение 24 и 5 ч соответственно.

Исследуемые композиты получали смешением порошков прекурсора титаната лития и 10 мас. % углеродного наноматериала с последующей помолотом в агатовой ступке или планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line. В последнем случае механическую обработку проводили в этаноле с использованием агатовых размольных стаканов и шаров на скорости 200 об/мин в течение 8 ч. Далее к полученной массе добавляли 5 мас. % сахарозы (Sigma-Aldrich, >99%), перетирали в агатовой ступке и отжигали при 800°C в токе аргона в течение 5 ч. Образцы сравнения синтезировали аналогичным способом без использования углеродных наноматериалов, добавляя к прекурсоры титаната лития 5 и 10 мас. % сахарозы. В используемых в дальнейшем обозначениях образцов композитов приведены количество добавленной к прекурсоры сахарозы (в мас. %) и углеродный наноматериал, подстрочный индекс “bm” указывает на механическую обработку пре-

курсора в планетарной мельнице, например LTO/10C и LTO/5C/УНЧ_{bm}.

Съемку и обработку рентгенограмм проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (излучение CuK_α) с использованием комплекта программ Rigaku Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния, ОКР) оценивали по формуле Шеррера на основании уширения линий рентгенограмм.

Анализ морфологии образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss NVision 40.

Содержание углерода в полученных композициях определяли на элементном анализаторе EuroVektor EA3000. Для образцов LTO/5C, LTO/10C и композитов с 10 мас. % углеродных нанотрубок (наночешуек) содержание углерода составило 2.3, 3.9 и 11.2–11.4% соответственно.

Электронную проводимость исследуемых композитов измеряли на постоянном токе с помощью импедансметра Z500 PRO на цилиндрических таблетках с серебряными электродами. Во всех исследуемых образцах величины проводимости на переменном и постоянном токах совпадали, что свидетельствует о доминирующем вкладе электронной составляющей проводимости в общую проводимость.

Электродную пасту для исследования электрохимических характеристик готовили смешением полученных композитов, сажи (Timcal) и предварительно растворенного в N-метилпирролидиноне (Sigma-Aldrich) поливинилиденфторида (Sigma-Aldrich) в соотношении 88 : 10 : 2. Далее полученную смесь наносили на сетку из нержавеющей стали (толщина слоя 8–10 мг/см²), играющую роль токоотвода, прессовали под давлением 0.1 ГПа и сушили в вакууме при 120°C в течение 8 ч.

Электрохимические характеристики исследовали в трехэлектродных герметичных ячейках с литиевыми рабочим электродом и электродом сравнения. Электрохимические ячейки собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, используя в качестве сепаратора нетканый полипропилен (НПО “Уфим”) и 1 М раствор гексафторфосфата лития (Sigma-Aldrich) в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1) (Sigma-Aldrich) в качестве электролита. Электрохимическое циклирование проводили с использованием зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50 мА–10 В (ООО “НТЦ Бустер”) в гальваностатическом режиме (интервал потенциалов 1–3 В, плотности тока 20–3200 мА/г). Величины электрохимических емкостей приведены в пересчете на титанат лития.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограммах полученных композитов (рис. 1) соответствуют таковым для шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (база PDF-2, карточка № 49-0207). Высокая интенсивность линий титаната лития приводит к тому, что характеристичные для графена и углеродных нанотрубок слабые уширенные рефлексы в области $2\theta \sim 24^\circ\text{--}26^\circ$ на рентгенограммах исследуемых композитов не наблюдаются. При этом линии $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ являются достаточно узкими, что свидетельствует о высокой его кристалличности. Рассчитанное на основании уширения линий рентгенограмм значение области когерентного рассеяния титаната лития в образце LTO/5C составляет 51 нм. При введении как углеродных нанотрубок, так и наночешуек величины ОКР практически не изменяются и варьируются в диапазоне 50–53 нм. Механическая обработка прекурсора титаната лития с углеродными наноматериалами в планетарной мельнице также не оказывает значимого влияния на размер первичных частиц $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в полученных композитах.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии образец LTO/5C представляет собой поликристаллическую массу, в которой наблюдаются как отдельные частицы, так и сростки различного размера (500 нм–2 мкм и более) (рис. 2а). Использование углеродных нанотрубок и наночешуек в ходе синтеза титаната лития не приводит к изменению морфологии частиц $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в полученных композитах (рис. 2в–2д, 2ж). На отдельных микрофотографиях можно видеть сами УНТ на некоторых частицах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 2г) или УНТ, покрытые слоем углерода (рис. 2в). В композите LTO/5C/УНЧ углеродные наночешуйки представлены крупными (до 30 мкм) агломератами (рис. 2д), которым на микрофотографиях, полученных в режиме отраженных электронов, соответствуют более темные области (рис. 2е). Механическая обработка смеси прекурсора титаната лития с углеродными наноматериалами в планетарной мельнице не приводит к значимым изменениям микроструктуры полученных композитов. Можно лишь отметить уменьшение размеров агломератов УНЧ (рис. 2ж, 2з). Можно предположить, что процесс помола преимущественно приводит к уменьшению размеров менее прочных и более пластичных углеродных материалов, а размер частиц титаната остается неизменным.

При высоких скоростях разряда–заряда величина электрохимической емкости электродного материала во многом определяется скоростью процессов литирования и делиитирования в нем. Последняя, в свою очередь, зависит от скорости транспорта ионов лития и электронов в частицах электрода. Причем поскольку в ходе интеркаля-

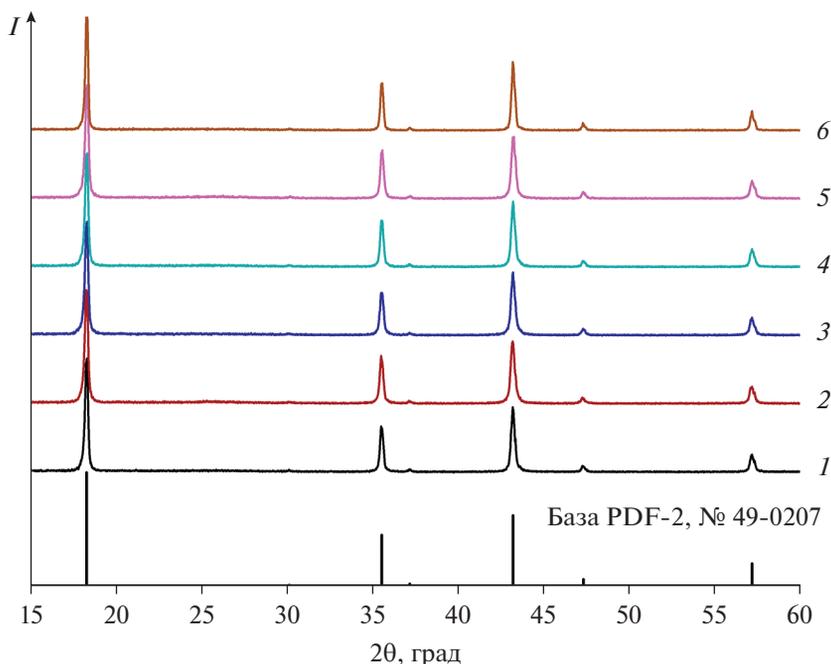


Рис. 1. Рентгенограммы композитов на основе титаната лития: LTO/5C/УНТ (1), LTO/5C/N-УНТ (2), LTO/5C/УНЧ (3), LTO/5C/УНТ_{bm} (4), LTO/5C/N-УНТ_{bm} (5) и LTO/5C/УНЧ_{bm} (6). Механическую обработку прекурсора титаната лития с углеродными наноматериалами проводили в агатовой ступке для образцов (1–3) и в планетарной мельнице для образцов (4–6).

ции и деинтеркаляции лития процессы переноса ионов лития и электронов взаимосвязаны и протекают одновременно, введение углеродных наноматериалов в состав композита на основе титаната лития могло бы привести к увеличению не только электронной проводимости, но и скорости диффузии лития по межзерненным границам. Кроме того, использование гетерозамещенных атомами азота углеродных нанотрубок может способствовать более прочному связыванию создаваемого углеродного покрытия с частицами титаната лития. Действительно, наибольшим значением проводимости (0.02 См/см) характеризуется образец LTO/5C/N-УНТ. Проводимость композитов с углеродными наночешуйками оказалась ниже более, чем на порядок, что обусловлено большим размером их агломератов и неравномерным распределением по образцу.

Зарядно-разрядные кривые полученных композитов являются типичными для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, для которого характерны участки с практически постоянным рабочим потенциалом при ~ 1.55 В (рис. 3). При приближении процессов интеркаляции–деинтеркаляции лития к завершению величина потенциала несколько изменяется, что обусловлено ростом толщины диффузионного слоя и увеличением вклада в данные процессы внутреннего сопротивления частиц титаната лития. При этом для композитов титаната лития с гетерозамещенными УНТ наблюдается несколько боль-

ший наклон зарядно-разрядных кривых (рис. 3в), чем для других образцов. Часто такое изменение формы зарядно-разрядной кривой связывают с заменой двухфазного механизма (сосуществование в процессе интеркаляции–деинтеркаляции лития двух фаз – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) на однофазный в результате образования в системе более мелких частиц и/или твердых растворов. Такое изменение может привести к увеличению скорости заряда и разряда материалов. Поскольку все исследуемые композиционные материалы характеризуются близким размером первичных частиц, одинаковой морфологией, гипотеза о возможной смене механизма интеркаляции–деинтеркаляции лития при использовании N-УНТ в композитах с титанатом лития представляется маловероятной. Ведь в таком случае речь должна идти о значимых переменах в структуре или, по крайней мере, в морфологии частиц $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, которые вряд ли может изменить введение гетерозамещенных углеродных нанотрубок в углеродное покрытие. Кроме того, при циклировании лучшие характеристики на больших токах демонстрирует композит титаната лития с недопированными УНТ – LTO/5C/УНТ (рис. 4). На основании полученных данных можно предположить, что увеличение наклона на зарядно-разрядных кривых для образца LTO/5C/N-УНТ может быть обусловлено сорбцией части ионов лития на поверхности допированных азотом углеродных на-

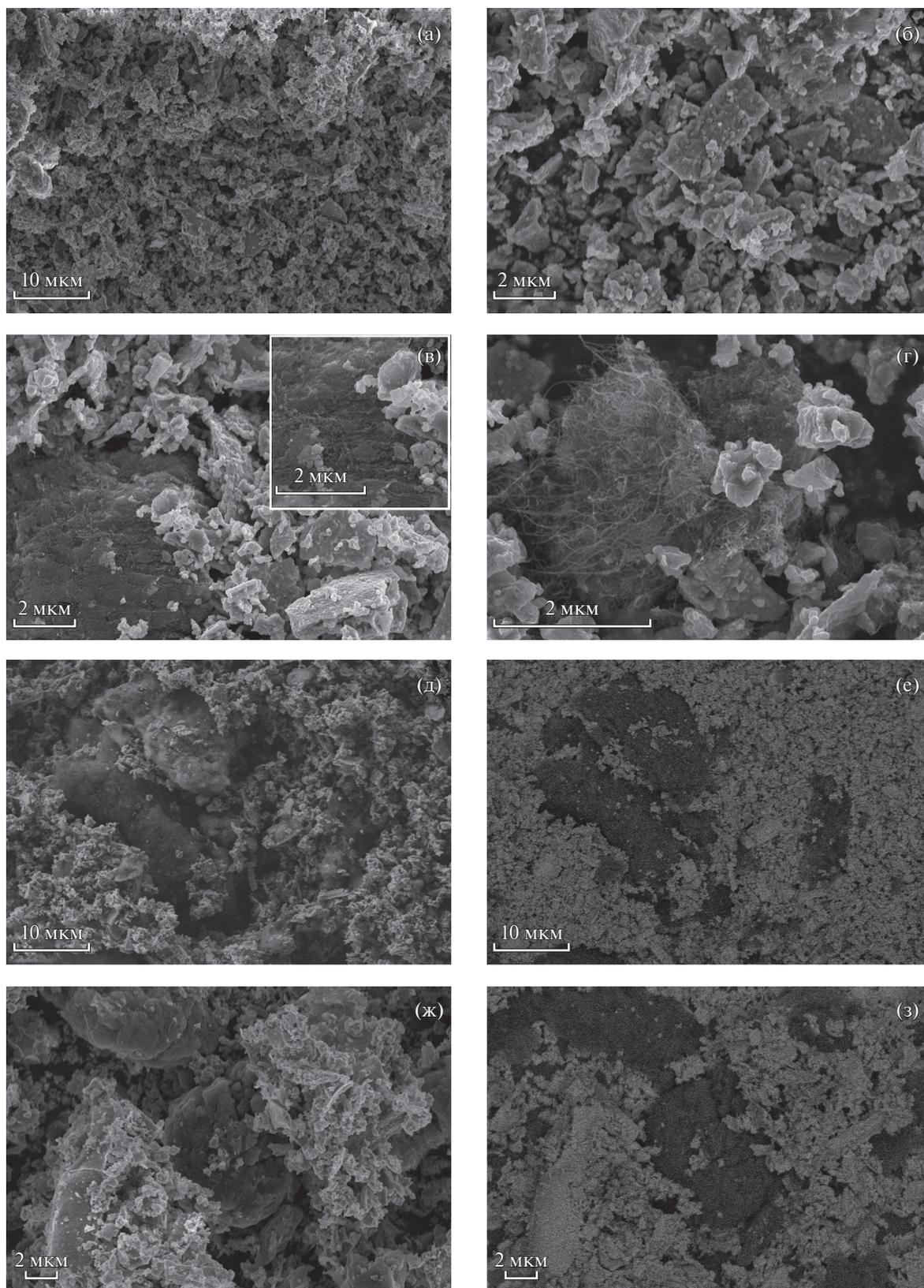


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов на основе титаната лития, полученных при механической обработке прекурсора $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с углеродными наноматериалами в агатовой ступке: LTO/5C (а, б), LTO/5C/УНТ (в, г), LTO/5C/УНЧ (д, е) и в планетарной мельнице: LTO/5C/УНЧ_{бм} (ж, з) во вторичных (а–д, ж) и отраженных электронах (е, з).

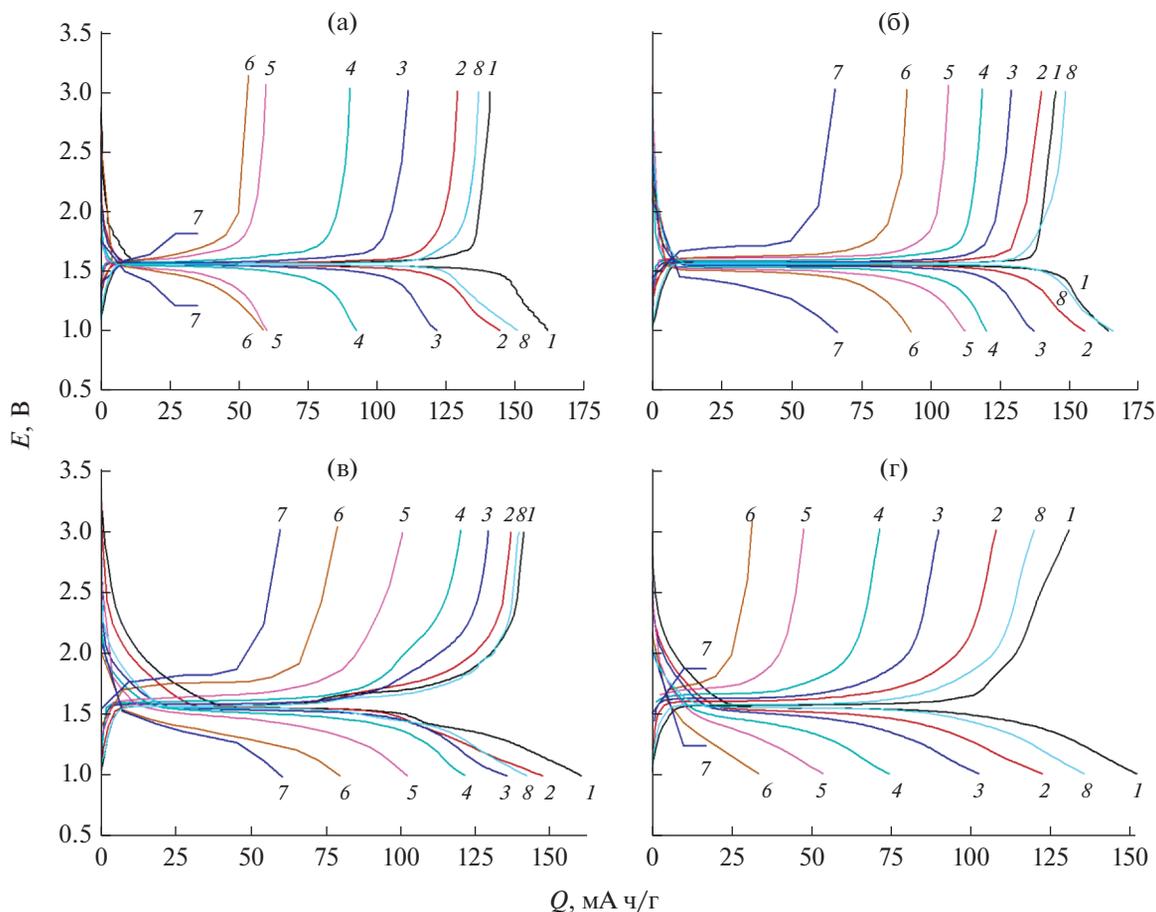


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые для композитов LTO/5C (а), LTO/5C/УНТ (б), LTO/5C/N-УНТ (в), LTO/5C/10УНЧ (г) при различных плотностях тока: 20 (1-й цикл) (1), 100 (2), 200 (3), 400 (4), 800 (5), 1600 (6), 3200 (7), 20 (после циклирования при высоких плотностях тока) (8) mA/г.

нотрубок. Так, перенос ионов лития, отличающихся малым размером, в твердых электролитах чаще всего происходит по междуузельному механизму. Сорбция ионов Li^+ азотсодержащими углеродными наноматериалами приводит к повышению концентрации литиевых вакансий, уменьшению концентрации основных носителей тока и росту сопротивления образца.

Материалы, полученные отжигом прекурсора для синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с сахарозой, показывают достаточно высокие значения емкости при низкой плотности тока (20 mA/г), которые достигают 142–149 mA ч/г (рис. 4). Однако с ростом плотности тока электрохимическая емкость полученных материалов быстро падает, составляя 38 mA ч/г при плотности тока 3200 mA/г для композита LTO/5C, полученного из прекурсора с массовой долей сахарозы 5% (рис. 4). При повышении содержания последней до 10% (мас.) электрохимическую емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при высокой плотности тока удастся повысить до 50 mA ч/г (рис. 4). Дополнительное введение УНТ приводит к совер-

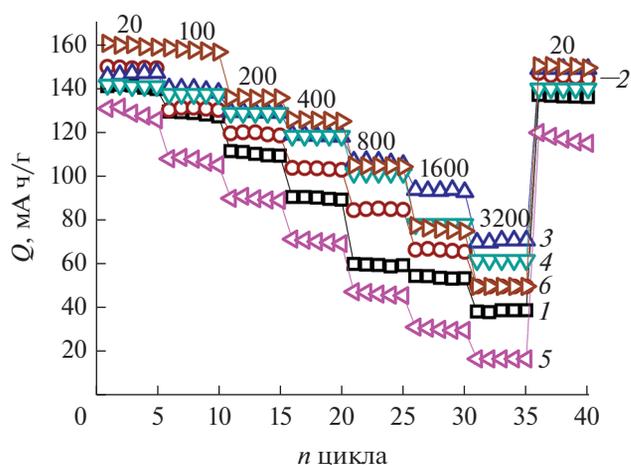


Рис. 4. Зависимости обратимой разрядной емкости от плотности тока в ходе циклирования композитов LTO/5C (1), LTO/10C (2), LTO/5C/УНТ (3), LTO/5C/N-УНТ (4), LTO/5C/УНЧ (5), LTO/5C/УНЧ₁₀ (6). Плотности тока (mA/г) приведены на рисунке.

шенствованию углеродной сетки и позволяет существенно улучшить параметры циклирования, что особенно четко проявляется при высоких плотностях тока (71 мА ч/г при 3200 мА/г) (рис. 4). Кроме того, можно отметить, что при возвращении на малые плотности тока после циклирования при высоких разрядная емкость титаната лития в композите LTO/5C/УНТ даже несколько увеличивается. Допирование УНТ азотом не привело к улучшению свойств анодных материалов. Более того, использование УНТ с гетероатомами, напротив, приводит к некоторому ухудшению свойств анодного материала при высоких плотностях тока. Наконец, введение УНЧ вообще не приводит к улучшению свойств анода.

Для того, чтобы понять природу этого явления, вернемся к данным электронной микроскопии. Если УНТ представляют собой индивидуальные нанотрубки [59], которые могут обеспечить хороший контакт между частицами анодного материала, то УНЧ, напротив, представляли собой крупные агломераты. В англоязычной литературе такой материал часто называют “твердым углеродом”. Он проявляет собственную электрохимическую емкость при потенциалах около 0 В относительно литиевого электрода, но не обладают ей в области 1.5 В, при которой циклируется литиевый анод. Более того, столь крупные сростки вряд ли способны улучшить электроперенос между частицами. В то же время можно ожидать, что их свойства может существенно улучшить помол.

Действительно, предварительный помол реакционной смеси прекурсора титаната лития с углеродными наночешуйками перед отжигом приводит к существенному улучшению свойств композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с УНЧ как при низких, так и при высоких плотностях тока, что дает им некоторое преимущество перед композитами с УНТ при низких плотностях тока (рис. 4). В то же время эти композиты все равно уступают таковым с УНТ при больших скоростях заряда/разряда (50 и 71 мА ч/г, соответственно). Стоит отметить, что предварительный помол прекурсора с УНТ, напротив, не привел к положительным результатам. Причиной этого, вероятно, является частичное разрушение УНТ при совместном помолу с более жесткими частицами прекурсора титаната лития.

Обратимые разрядные емкости полученных в данной работе композитов титаната лития с углеродными наноматериалами (150–160 мА ч/г при плотности тока 20 мА/г) оказались несколько ниже, чем для некоторых приводимых в литературе материалов: 174 [54], 167 [55, 58] мА ч/г при плотности тока 20 мА/г. Очевидно, что углеродный наноматериал, выступает в роли эффективного переносчика электронов, а емкостные характеристики композита определяются электродным материалом (титанатом лития) и во многом зависят

от метода его получения. В ряде работ методами синтеза композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с УНТ или графеном являются гидротермальный [54–56], электроспрей, а также микроэмульсионный [60], часто предусматривающие низкие температуры финального отжига. Обычно при этом частицы электродного материала получают нанометрового диапазона с достаточно узким распределением по размерам, что приводит к более высоким емкостям получаемых материалов по сравнению с таковыми, синтезируемыми золь–гель- или твердофазными методами. В то же время для нанесения равномерного высокопроводящего углеродного покрытия необходимы высокие температуры отжига (обычно используемые в случае твердофазного и золь–гель-методов), которые приводят к росту частиц электродного материала и понижению емкостных характеристик при высоких плотностях тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе показана возможность существенного улучшения при высоких плотностях тока электрохимической емкости материалов на основе титаната лития с углеродным покрытием из сахарозы за счет введения УНТ, которые обеспечивают формирование трехмерной сетки для быстрого переноса ионов лития и электронов между частицами анодного материала. Напротив, введение УНЧ, представляющих собой неупорядоченные сростки графеноподобных наночешуек, не приводит к улучшению свойств анодного материала. Исправить данную ситуацию позволяет совместный помол прекурсора титаната лития с УНЧ перед заключительным отжигом. Однако и в этом случае свойства полученного материала уступают свойствам композита, содержащего УНТ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00769).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., and Tarascon, J.M., Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.*, 2012, vol. 11, p. 19.
2. Albertus, P., Babinec, S., Litzelman, S., and Newman, A., Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries, *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, p. 16.
3. Quartarone, E. and Mustarelli, P., Review – emerging trends in the design of electrolytes for lithium and post-lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 050508.
4. Stenina, I.A. and Yaroslavtsev, A.B., Nanomaterials for lithium-ion batteries and hydrogen energy, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, p. 1185.
5. Kumar, D., Rajouria, S.K., Kuhar, S.B., and Kanchar, D.K., Progress and prospects of sodium–sulfur batteries: A review, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, p. 8.
6. Скундин, А.М., Кулова, Т.Л., Ярославцев, А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы (обзор). *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 131. [Skundin, A.M., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Sodium-Ion Batteries (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 113.]
7. Fang, Y., Xiao, L., Chen, Z., Ai, X., Cao, Y., and Yang, H., Recent advances in sodium-ion battery materials, *Electrochem. Energy Rev.*, 2018, vol. 1, p. 294.
8. Li, F., Wei, Z., Manthiram, A., Feng, Y., Ma, J., and Mai, L., Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 9406.
9. Agostini, M., Brutti, S., Navarra, M.A., Panero, S., Reale, P., Matic, A., and Scrosati, B., A high-power and fast charging Li ion battery with outstanding cycle life, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 1104.
10. Lain, M.J., Brandon, J., and Kendrick, E., Design strategies for high power vs. high energy lithium ion cells, *Batteries*, 2019, vol. 5, p. 64.
11. Tomaszewska, A., Chu, Z., Feng, X., O’Kane, S., Liu, X., Chen, J., Ji, C., Ender, E., Li, R., Liu, L., Li, Y., Zheng, S., Vetterlein, S., Gao, M., Du, J., Parkes, M., Ouyang, M., Marinescu, M., Offer, G., and Wu, B., Lithium-ion battery fast charging: A review, *eTransportation*, 2019, vol. 1, no. 100011.
12. Lee, A., Vörös, M., Dose, W.M., Niklas, J., Poluektov, O., Schaller, R.D., Iddir, H., Maroni, V.A., Lee, E., Ingram, B., Curtiss, L.A., and Johnson, C.S., Photo-accelerated fast charging of lithium-ion batteries, *Nat. Commun.*, 2019, vol. 10, no. 4946.
13. Ge, S., Leng, Y., Liu, T., Longchamps, R.S., Yang, X.-G., Gao, Y., Wang, D., Wang, D., and Wang, C.-Y., A new approach to both high safety and high performance of lithium-ion batteries, *Sci. Adv.*, 2020, vol. 6, p. 7633.
14. Goodenough, J.B. and Park, K.-S., The Li-ion rechargeable battery: A perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 1167.
15. Li, M., Feng, M., Luo, D., and Chen, Z., Fast charging Li-ion batteries for a new era of electric vehicles, *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2020, vol. 1, no. 100212.
16. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X., and Lu, Y., Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *Green Energy Envir.*, 2016, vol. 1, p. 18.
17. Zhang, H., Zhao, H., Khan, M.A., Zou, W., Xu, J., Zhang, L., and Zhang, J., Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 20564.
18. Yao, P., Yu, H., Ding, Z., Liu, Y., Lu, J., Lavorgna, M., Wu, J., and Liu, X., Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries, *Frontiers Chem.*, 2019, vol. 7, p. 522.
19. Deng, K., Zeng, Q., Wang, D., Liu, Z., Qiu, Z., Zhang, Y., Xiaod, M., and Meng, Y., Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and application, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 1557.
20. Zhao, W., Yi, J., He, P., and Zhou, H., Solid-state electrolytes for lithium-ion batteries: fundamentals, challenges and perspectives, *Electrochem. Energy Rev.*, 2019, vol. 2, p. 574.
21. Yaroslavtsev, A.B., Stenina, I.A., and Golubenko, D.V., Membrane materials for energy production and storage, *Pure Appl. Chem.*, 2020, vol. 92, p. 1147.
22. Воропаева, Д.Ю., Новикова, С.А., Ярославцев, А.Б. Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов, *Успехи химии*. 2020. Т. 89. С. 1132. [Voropaeva, D.Yu., Novikova, S.A., and Yaroslavtsev, A.B., Polymer electrolytes for metal-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, p.1132.]
23. Kennedy, T., Brandon, M., and Ryan, K.M., Advances in the application of silicon and germanium nanowires for high-performance lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 5696.
24. Choi, M.-J., Xiao, Y., Hwang, J.-Y., Belharouak, I., and Sun, Y.-K., Novel strategy to improve the Li-storage performance of micro silicon anodes, *J. Power Sources*, 2017, vol. 348, p. 302.
25. Sakabe, J., Ohta, N., Ohnishi, T., Mitsuishi, K., and Takada, K., Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries, *Commun. Chem.*, 2018, vol. 1, no. 24.
26. Gangaja, B., Nair, S., and Santhanagopalan, D., Surface-engineered Li₄Ti₅O₁₂ nanostructures for high-power Li-ion batteries, *Nano-Micro Lett.*, 2020, vol. 12, p. 30.
27. Zhang, S.M., Zhang, J.X., Xu, S.J., Yuan, X.J., and He, B.C., Li ion diffusivity and electrochemical properties of FePO₄ nanoparticles acted directly as cathode materials in lithium ion rechargeable batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 88, p. 287.
28. Luo, Y., Guo, R., Li, T., Li, F., Liu, Z., Zheng, M., Wang, B., Yang, Z., Luo, H., and Wan, Y., Application of polyaniline for Li-ion batteries, lithium–sulfur Batteries, and supercapacitors, *ChemSusChem*, 2019, vol. 12, p. 1591.

29. Yaroslavtsev, A.B. and Stenina, I.A., Carbon coating of electrode materials for lithium-ion batteries, *Surf. Innov.*, 2021, vol. 9, p. 92.
30. Gong, C., Xue, Z., Wen, S., Ye, Y., and Xie, X., Advanced carbon materials/olivine LiFePO_4 composites cathode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 318, p. 93.
31. Eftekhari, A., LiFePO_4/C nanocomposites for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2017, vol. 3431, p. 395.
32. Guan, P., Zhou, L., Yu, Z., Sun, Y., Liu, Y., Wu, F., Jiang, Y., and Chu, D., Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 43, p. 220.
33. Mauger, A. and Julien, C., Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends, *Ionics*, 2014, vol. 20, p. 751.
34. Nisar, U., Muralidharan, N., Essehli, R., Amin, R., and Belharouak, I., Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials, *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, p. 309.
35. Kosova, N.V., Podgornova, O.A., Volfkovich, Yu.M., and Sosenkin, V.E., Optimization of the cathode porosity via mechanochemical synthesis with carbon black, *J. Solid State Electrochem.*, 2021, vol. 25, p. 1029.
36. Li, H. and Zhou, H., Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 1201.
37. Novikova, S., Yaroslavtsev, S., Rusakov, V., Kulova, T., Skundin, A., and Yaroslavtsev, A., $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) as cathode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 180.
38. Lu, J., Nan, C., Peng, O., and Li, Y., Single crystalline lithium titanate nanostructure with enhanced rate performance for lithium ion battery, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 246.
39. Yi, T.-F., Yang, S.-Y., and Xie, Y., Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 5750.
40. Chauque, S., Oliva, F.Y., Visintin, A., Barraco, D., Leiva, E.P.M., and Cámara, O.R., Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, posttreatment and its electrochemical response, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 799, p. 142.
41. Kulova, T.L., Skundin, A.M., Kreshchenova, Y.M., Kuz'mina, A.A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate, *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, p. 238.
42. Han, C., He, Y.-B., Wang, S., Wang, C., Du, H., Qin, X., Lin, Z., Li, B., and Kang, F., Large Polarization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithiated to 0 V at large charge/discharge rates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 18788.
43. Liu, J., Wei, X., and Meng, F., *Lithium Titanate-Based Lithium-Ion Batteries, in Advanced Battery Materials*, Sun, C., Ed, Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2019, p. 87.
44. Zhang, Y., Hu, X., Xu, Y., and Chen, Ch., Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material by facile solid-state reaction, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 276, p. 18.
45. Stenina, I.A., Kulova, T.L., Skundin, A.M., and Yaroslavtsev, A.B., High grain boundary density $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{anatase-TiO}_2$ nanocomposites as anode material for Li-ion batteries, *Mater. Res. Bull.*, 2016, vol. 75, p. 178.
46. Cheng, Q., Tang, S., Liang, J., Zhao, J., Lan, Q., Liu, C., and Cao, Y.-C., High rate performance of the carbon encapsulated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion battery, *Res. Phys.*, 2017, vol. 7, p. 810.
47. Gangaja, B., Nair, S., and Santhanagopalan, D., Surface-engineered $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanostructures for high-power Li-ion batteries, *Nano-Micro Lett.*, 2020, vol. 12, p. 30.
48. Xiang, Y., Zhao, P., Jin, Z., Chen, B., Ming, H., Zhang, H., Zhang, W., Cao, G., and Zhu, X., Three-dimensional and mesopore-oriented graphene conductive framework anchored with nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles as an ultrahigh rate anode for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 42258.
49. Yan, H., Yao, W., Fan, R., Zhang, Y., Luo, J., and Xu, J., Mesoporous hierarchical structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{graphene}$ with high electrochemical performance in lithium-ion batteries, *ACS Sust. Chem. Engineer.*, 2018, vol. 6, p. 11360.
50. Stenina, I., Shaydullin, R., Kulova, T., Kuz'mina, A., Tabachkova, N., and Yaroslavtsev, A., Effect of carbon additives on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anodes, *Energies*, 2020, vol. 13, no. 3941.
51. Varzi, A., Ramirez-Castro, C., Balducci, A., and Passerini, S., Performance and kinetics of LiFePO_4 -carbon bi-material electrodes for hybrid devices: A comparative study between activated carbon and multi-walled carbon nanotubes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 1016.
52. Li, W., Garg, A., Le, M.L.P., Ruhatiya, C., Gao, L., and Tran, V.M., Electrochemical performance investigation of $\text{LiFePO}_4/\text{C}_{0.15-x}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ CNTs) electrodes at various calcination temperatures: Experimental and intelligent modelling approach, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 330, no. 135314.
53. Gao, C., Liu, H., Bi, S., Fan, S., Meng, X., Li, Q., and Luo, C., Insight into the effect of graphene coating on cycling stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Integration of structure-stability and surface stability, *J. Materiomics*, 2020, vol. 6, p. 712.
54. Lin, Z., Yang, Y., Jin, J., Wei, L., Chen, W., Lin, Y., and Huang, Z., Graphene-wrapped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow spheres consisting of nanosheets as novel anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 254, p. 287.
55. Hu, Y., Lin, F., and Liu, Z., Three-dimensional carbon nanotube-scaffolded $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ microsphere with

- enhanced rate property for electrochemical energy storage, *Ceramics Int.*, 2019, vol. 45, p. 10976.
56. Li, S. and Mao, J., The influence of different types of graphene on the lithium titanate anode materials of a lithium ion battery, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 5410.
57. Wei, A., Li, W., Bai, X., Zhang, L., Liu, Z., and Wang, Y., A facile one-step solid-state synthesis of a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite as an anode material for high-power lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 329, p. 110.
58. Zhang, P., Chen, M., Shen, X., Wu, Q., Zhang, X., Huan, L., and Diao, G., Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets/carbon nanotubes composites and application of anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, p. 92.
59. Stenina, I.A., Shaydullin, R.R., Desyatov, A.V., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Effect of carbon and N-doped carbon nanomaterials on the electrochemical performance of lithium titanate-based composites, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 364, no. 137330.
60. Zhang, F., Yi, F., Gao, A., Shu, D., Sun, Z., Mao, J., Zhou, X., Zhu, Z., and Sun, Y., Interfacial electrostatic self-assembly in water-in-oil microemulsion assisted synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene for lithium-ion-batteries, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 819, no. 153018.
61. Stenina, I.A., Sobolev, A.N., Yaroslavtsev, S.A., Ruskov, V.S., Kulova, T.L., Skundin, A.M., and Yaroslavtsev, A.B., Influence of iron doping on structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 219, p. 524.

УДК 544.6:544.52

ФОТОЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ГЕМАТИТОВЫХ ПЛЕНКАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ TiO₂, Bi И Co¹

© 2022 г. В. А. Гринберг^а, *, В. В. Емец^а, Н. А. Майорова^а, А. А. Аверин^а,
М. В. Цодиков^б, Д. А. Маслов^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vitgreen@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 09.02.2022 г.

Принята к публикации 11.02.2022 г.

Изучено фотоэлектрокаталитическое окисление метанола на тонкопленочных нанокристаллических гематитовых электродах, изготовленных золь–гель-методом и промотированных TiO₂, Bi и Co. Показано, что модифицирование гематита приводит к его превращению в материал, демонстрирующий высокую активность в фотоэлектрохимическом процессе окисления метанола при освещении светом видимой области спектра. Согласно данным спектроскопии модуляционного фототока это связано с уменьшением скорости рекомбинации электронно-дырочных пар, генерируемых при освещении. Поэтому тонкопленочные фотоаноды на основе модифицированного гематита имеют хорошие перспективы для практического применения в фотоэлектрохимической деградации органических загрязнителей.

Ключевые слова: тонкопленочный гематитовый фотоанод, золь–гель-метод, фотоэлектрокаталитическое окисление метанола, спектроскопия модуляционного фототока

DOI: 10.31857/S0424857022080059

ВВЕДЕНИЕ

Гематит α -Fe₂O₃ представляет собой полупроводник, имеющий невысокую энергию запрещенной зоны (2.1–2.2 эВ) и поэтому способный фотовозбуждаться при освещении светом видимой области спектра [1, 2]. Этот материал характеризуется низкой стоимостью, нетоксичностью и хорошей химической стойкостью в большинстве водных растворов при pH > 3 [3, 4], вследствие чего он может найти применение для фотоэлектрокаталитического разложения органических загрязнителей [5, 6]. Как и оксид вольфрама, сам гематит недостаточно эффективен в фотокалалитических процессах вследствие высокой скорости рекомбинации фотоиндуцированных пар e^-/h^+ . Он также обладает невысокой проводимостью, что может быть недостатком с точки зрения его применения в качестве материала для фотоэлектродов. Однако эти недостатки можно устранить, допируя α -Fe₂O₃ подходящими металлами [6]. Как было показано Сузой и др. [7], высокотемпературный отжиг гематита в присутствии не-

которых промоторов (например, Ti, Sn) значительно повышает его фотоэлектрокаталитическую активность в реакции фотоллиза воды (что, вероятно, связано с уменьшением электронно-дырочной рекомбинации). В качестве легирующих добавок для улучшения фотоэлектрохимических характеристик гематита были исследованы также Si, Mg, Sn, Zn, Pt, Al, Mo, Cr, Co, Au, Ag [8–14]. Авторы работ [13, 14] показали, что пленки α -Fe₂O₃ при их легировании кобальтом демонстрируют высокую эффективность преобразования энергии фотонов в ток в 0.1 М NaOH при потенциале 1.43 В (отн. ОВЭ). Для получения пленок гематита используются различные методики синтеза, среди которых магнетронное напыление, пиролиз с ультразвуковым распылением, золь–гель-метод, а также электрохимическое осаждение [15–17].

В работе [18] было показано, что легирование тонкой пленки гематита титаном способствует существенному росту квантовой эффективности процесса фотоллиза воды в 1 М NaOH. По мнению авторов, титан, присутствующий в решетке гематита, может влиять на фотоэлектрохимическое окисление воды за счет увеличения проводимости тонкой пленки. Кроме того, легирование ге-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

матитных пленок титаном увеличивает время жизни фотовозбужденных электронно-дырочных пар по сравнению с нелегированной пленкой гематита, что способствует увеличению производительности фотоэлектрохимической ячейки. Как показано в работе [19], большое влияние на фотоэлектрокаталитическую активность при разложении воды оказывает одновременное нанесение на гематитные пленки титанатных слоев и кобальта. Влияние концентрации и распределения кислорода на перенос дырок и фотоэлектрокаталитические свойства гематитных пленок в разложении воды рассмотрено в недавно опубликованной работе [20].

Анализ литературных данных показывает, что результаты, полученные различными авторами по фотоэлектрокаталитической активности модифицированного гематита в водных растворах, сильно разнятся. Эффективность фотоконверсии тонких пленок гематита все еще остается недостаточной вследствие короткой диффузионной длины носителей, низкого коэффициента поглощения и высокой скорости электронно-дырочной рекомбинации.

В настоящей работе мы исследовали фотоэлектрокаталитическую активность гематитных пленок, приготовленных золь-гель-методом и модифицированных TiO_2 , висмутом и кобальтом, в реакции деградации спиртов, в частности метанола, а также роль рекомбинационных процессов в гематитных пленках в зависимости от характера их модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Химически чистые (>99%) нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), тетра *n*-бутоксид титана ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), моноэтанолмин ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), ацетил-ацетонат кобальта ($\text{Co}(\text{acac})_2$), нитрат висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), а также ледяная уксусная кислота были приобретены в Aldrich и использованы в процессе синтеза без дополнительной обработки. Для изготовления фотоанодов использовали стекла марки TCO 22-15 с электропроводящим покрытием из фтор-стабилизированного диоксида олова ($\text{F}:\text{SnO}_2$, FTO) производства Solaronix (удельное сопротивление $\approx 15 \text{ Ом см}^{-2}$).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГЕМАТИТНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕМАТИТНЫХ ПЛЕНОК

Приготовление фотоанодов из гематита

Фотоаноды из поликристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были сформированы на стеклянной подложке с FTO-покрытием. Подложку предварительно очи-

щали выдержкой в сернокислном растворе бихромата калия в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой и обрабатывали абсолютным ацетоном непосредственно перед нанесением $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Пленку гематита формировали путем нанесения коллоидного раствора, приготовленного из нитрата железа и моноэтанолamina (MEA), с последующей термообработкой. Для этого к одномолярному водному раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ добавляли MEA в количестве, необходимом для соотношения $[\text{MEA}]/[\text{Fe}] = 2$ (моль/моль), интенсивно перемешивали в течение 1 ч, а затем выдерживали более 12 ч при комнатной температуре до момента перехода цвета раствора от прозрачного желтого в непрозрачный темно-красный. Полученный раствор по каплям наносили на подложку методом spin-coating при вращении со скоростью 2000 об/мин, после чего образец подвергали термообработке при 500°C в течение 10 мин. Процедуру нанесения раствора с последующей термообработкой повторяли до тех пор, пока не формировалось ровное плотное покрытие с массовой долей железа 0.1%.

Модифицирование пленок гематита

Для приготовления фотоанодов из модифицированного гематита вначале наносили гематитную пленку по вышеописанной методике, а затем на сформированное покрытие наносили тетрабутоксититан ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) в количестве 0.3 мл при вращении образца со скоростью 2000 об/мин. После высушивания образец прокаливали при 700°C в течение 15 мин (нагрев и охлаждение в печи, скорость нагрева 20 град/мин).

Приготовленные таким образом образцы гематита, модифицированного титаном, использовали затем для дальнейшего легирования кобальтом или висмутом. Для этого полученное покрытие $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ пропитывали либо 0.5 мМ раствором $\text{Co}(\text{Acac})_2$ в воде или толуоле, либо 0.5 мМ раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в смеси вода-ледяная уксусная кислота (1 : 1 по объему) в количестве 1 мл (в виде "большой капли"). После выдержки раствора на поверхности в течение 30 мин и последующей промывки дистиллированной водой образцы прокаливали в печи при 500°C в течение 3 ч.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕМАТИТНЫХ ПЛЕНОК

Исследование фазового состава и структуры пленочных покрытий

Рентгеновская дифрактометрия. Фазовый состав твердых железосодержащих остатков исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK_α -излучения

0.1542 нм) в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 100° . Режим работы рентгеновского источника 50 кВ и 100 мА, скорость сканирования 1° /мин. Обработка экспериментальных дифрактограмм велась в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDDPDF-2. Усредненный размер кристаллитов идентифицированной фазы определяли по уширению наблюдаемых дифракционных максимумов по методу Уильямсона–Холла.

Спектральные характеристики. Спектральные характеристики полученных пленок изучали в диапазоне 300–1100 нм при комнатной температуре с использованием спектрометра Lambda35 “PerkinElmer”.

Рамановские спектры. Спектры зарегистрированы на спектрометре комбинационного рассеяния inVia “Renishaw”. Длина волны возбуждения – 633 нм, мощность – менее 0.2 мВт, объектив – $20\times$.

Фотоэлектроокисление. При проведении фотоэлектрохимических исследований использовали компьютеризированную установку, состоящую из фотоэлектрохимической трехэлектродной ячейки PECC-2 (Zahner Elektrik, Германия), симулятора солнечного спектра 96000 (Newport, США) мощностью 150 Вт с фильтром AM1.5G и потенциостата IPC-Pro MF (ИФХЭ РАН, Россия). Рабочий электрод в ячейке представлял собой фотоанод из гематита или из гематита, легированного титаном, титаном и висмутом или титаном и кобальтом, в виде пленочного покрытия с площадью поверхности 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью поверхности $\approx 3 \text{ см}^2$. Серебряную проволоку использовали в качестве электрода сравнения, относительно которого приведены все потенциалы в данной работе. Потенциал относительно обратимого водородного электрода при рН 13 можно определить по формуле $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/Ag}_2\text{O}} + 1.16$ [21]. Освещение осуществляли с обратной стороны фотоанода, а мощность освещения на различных расстояниях от источника света определяли с помощью прибора Nova (OPHIR-SPIRICON Inc., Израиль). Фотоэлектрохимическое окисление метанола на приготовленных фотоанодах проводили при освещении видимым светом 1 sun при мощности 100 мВт см^{-2} . Модуляционные спектры фототока IMPS снимали на компьютеризированной фотоэлектрохимической станции Zahner PP 211 CIMPS (Zahner-Elektrok GmbH & Co.KG, Kronach, Германия) в диапазоне частот от 0.02 до 10^5 Гц. Станция была оснащена источником монохроматического света TLS03 с набором светодиодов с длиной волны от 320 до 1020 нм и пакетом программного обеспечения CIMPS-QE/IPCE. Спектры IMPS записывали при освещении фотоанода монохрома-

тическим светом с длиной волны $\lambda = 428 \text{ нм}$ и фиксированной интенсивностью 12 мВт см^{-2} . Синусоидальное возмущение ($\sim 10\%$ от стационарного освещения) было наложено на постоянную базовую интенсивность света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$. Как следует из рис. 1, на полученной дифрактограмме образца идентифицированы три кристаллических фазы: TiO_2 в структуре анатаза, оксида олова SnO_2 и частиц оксида железа в структуре гематита. Размер частиц оксида железа, рассчитанный по уширению рефлексов, составляет 22 нм, анатаза – 25 нм.

Характерный пик в области 143 см^{-1} на рамановском спектре (рис. 2) принадлежит диоксиду титана в форме анатаза, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Смещение линий образца $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно объяснить влиянием Co, который способен замещать железо в решетке оксида.

Спектры поглощения пленок: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$; (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$; (3) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ и (4) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ приведены на рис. 3. Все образцы показывают примерно одинаковый край поглощения, лежащий около 2.2 эВ. Для исключения вклада, связанного с толщиной пленки, кривые, приведенные на рис. 3, были нормализованы по оси Y в интервале от 0 до 1. Энергия ширины запрещенной зоны полупроводника (E_g) при прямом переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости была получена путем экстраполяции на ось X зависимости линейной части функции $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ [22, 23] (рис. 4). Как видно из рис. 4, модификация Fe_2O_3 титаном, кобальтом и висмутом слабо влияет на энергию ширины запрещенной зоны, значения которой для всех исследованных образцов находятся в интервале 2.15–2.18 эВ. Тем не менее, некоторое увеличение энергии ширины запрещенной зоны при модификации Fe_2O_3 титаном, кобальтом и висмутом, по-видимому, способствует снижению рекомбинационных потерь.

Влияние содержания легирующего компонента на фотоэлектрокаталитическое окисление воды и метанола

На рис. 5а–5г приведены вольт-амперные характеристики фотоанодов с нанесенными пленками Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в темновых условиях и при облучении видимым светом мощностью 100 мВт см^{-2} в 0.1 М растворе КОН и в растворе 0.1 М КОН + 39.2 мМ MeOH. Как видно из рисунка, при

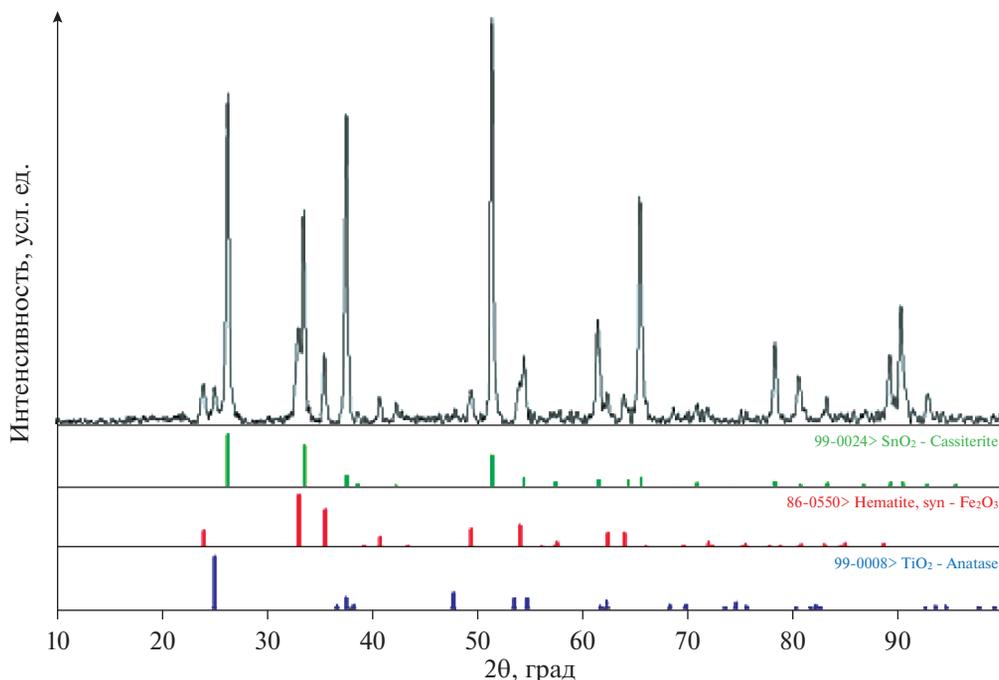


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$.

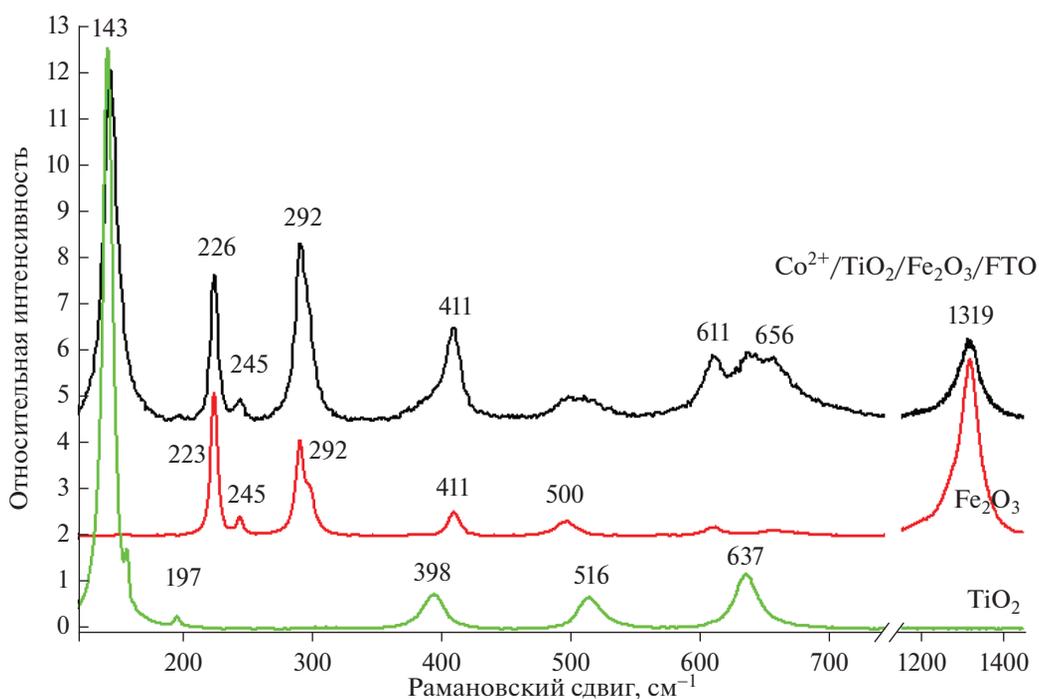


Рис. 2. Рамановский спектр образца пленки $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$. (Для сравнения приведены спектры для TiO_2 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

освещении фотоанодов наблюдается значительный фототок по сравнению с i, E -кривой, снятой в темновых условиях. Как следует из рис. 3, облучение исследованных фотоанодов имитатором солнечного света сопровождается абсорбцией

света в УФ и видимой части спектра в интервале длин волн 390–600 нм. Энергия кванта в этой области спектра больше ширины запрещенной зоны исследованных полупроводниковых материалов, что приводит к генерации пары элект-

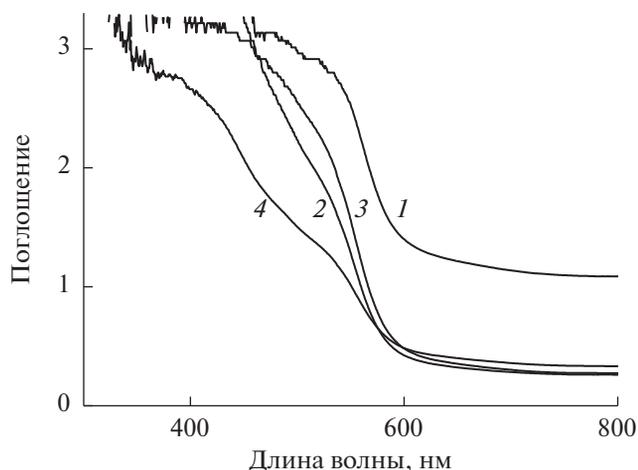


Рис. 3. Спектры поглощения пленочных фотоанодов: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (3) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (4) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$.

трон/дырка ($e_{\text{cb}}/h_{\text{vb}}$) с переходом электронов в зону проводимости и появлением в валентной зоне положительно заряженных дырок. Дырки, генерируемые на поверхности как модифицированных, так и немодифицированных гематитовых пленок, являются сильными окислителями и при достаточно положительных потенциалах электрода способны инициировать фотоэлектрохимический процесс окисления воды и метанола [5, 6, 17, 18], что и вызывает появление фототока (рис. 5а–5г). Однако из-за относительно невысоких значений ширины запрещенной зоны только часть фотовозбужденных дырок переходит в раствор, остальная их часть рекомбинирует с электронами как в объеме полупроводника, так и на его поверхности. Фотовозбужденные дырки могут переходить на акцепторы в растворе как непосредственно из валентной зоны, так и через поверхностные состояния (ПС), локализованные на межфазной границе полупроводник/раствор, на которых протекает также рекомбинация фотовозбужденных дырок с электронами из зоны проводимости.

Абсорбция света пленками Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое электрода и к снижению поверхностного потенциального барьера (изгиб зон). По мере смещения потенциала в положительную сторону изгиб зон вверх увеличивается, и электрическое поле более эффективно разделяет электроны и дырки [17, 18], а рекомбинационные потери в реакциях фотоэлектроокисления воды и метанола снижаются [5, 6, 17–20]. Это приводит к росту фототока по мере перехода от

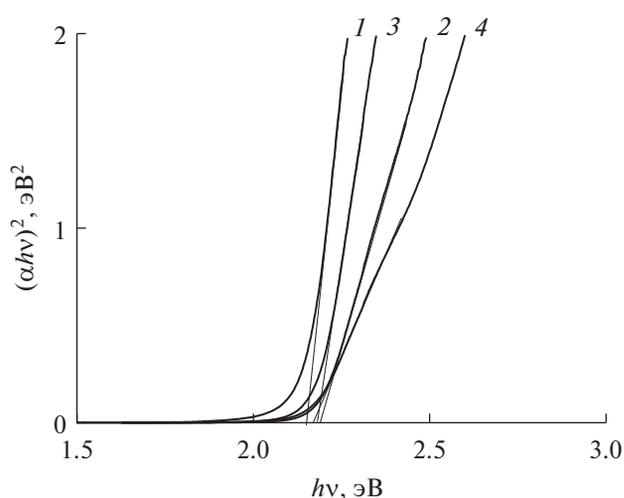


Рис. 4. Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ для пленочных фотоанодов: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (3) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (4) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$.

отрицательных потенциалов к положительным (рис. 5а–5г).

Из сопоставления рис. 5а и 5б видно, что при модифицировании Fe_2O_3 титаном бестоковый потенциал электрода в 0.1 М водном растворе КОН сдвигается в отрицательную сторону, что указывает на дополнительное, по сравнению с Fe_2O_3 , накопление электронов в зоне проводимости и дырок – в валентной зоне. Сдвиг бестокового потенциала и связанное с ним увеличение изгиба зоны проводимости и валентной зоны при переходе от Fe_2O_3 к $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ повышает фотоэлектрокаталитическую активность фотоанода в реакции электрофотолиза воды (рис. 5б). Полученный результат согласуется с выводами работ [17, 18]. Кроме того, похожие явления мы наблюдали при модификации поверхности TiO_2 индием, висмутом и свинцом [21, 24–27]. Из сопоставления рис. 5б с рис. 5в и 5г видно, что дополнительная модификация пленки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ кобальтом несколько увеличивает (рис. 5в), а модификация висмутом немного подавляет (рис. 5г) электрокаталитический эффект при электрофотолизе воды. Снижение электрокаталитического эффекта в реакции электрофотолиза воды на $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ -фотоаноде коррелирует с пониженной абсорбцией света для этого образца (см. рис. 3).

Добавка 39.2 мМ метанола в фоновый раствор приводит к дополнительному сдвигу бестокового потенциала в отрицательную сторону при облучении каждого из исследованных фотоанодов (рис. 5а–5г). Такое поведение фотоэлектродов может быть связано с тем, что, как будет показано ниже, в присутствии метанола снижается ско-

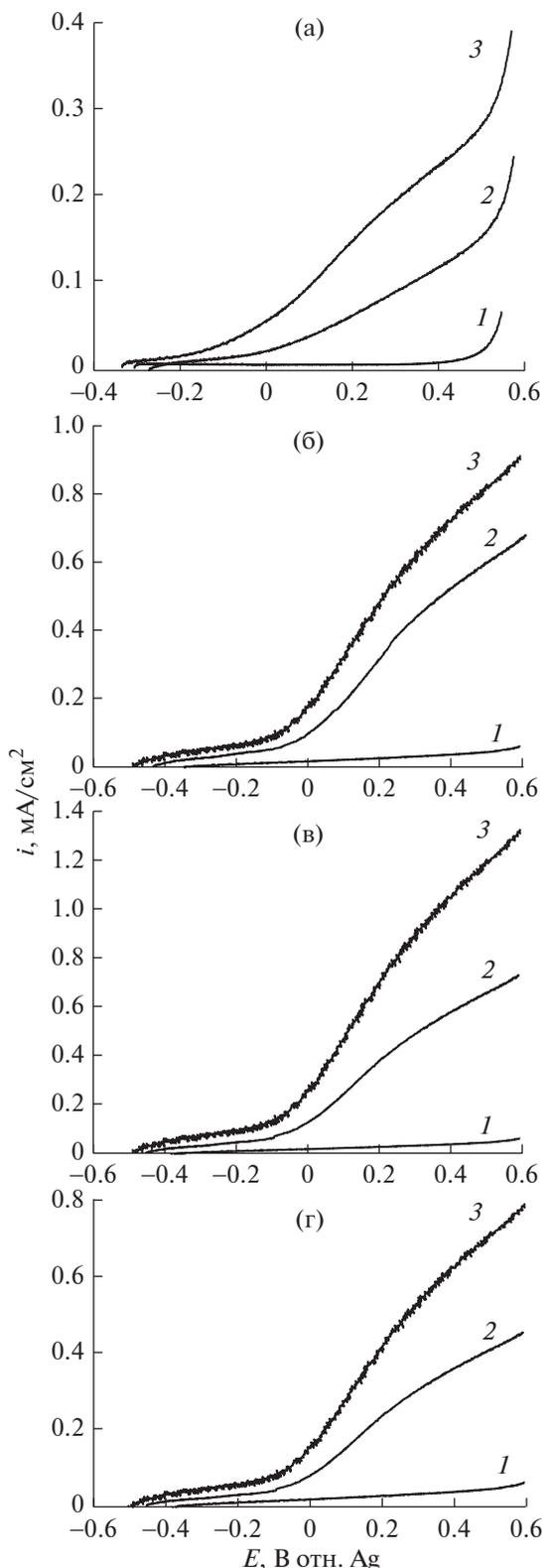


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики пленочных фотоанодов (а) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (б) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (в) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ и (г) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, полученные в темновых условиях (1) и при освещении фотоанодов видимым светом мощностью 100 мВт см^{-2} в водных растворах 0.1 М КОН (2) и $0.1 \text{ М КОН} + 39.2 \text{ мМ МeОН}$ (3).

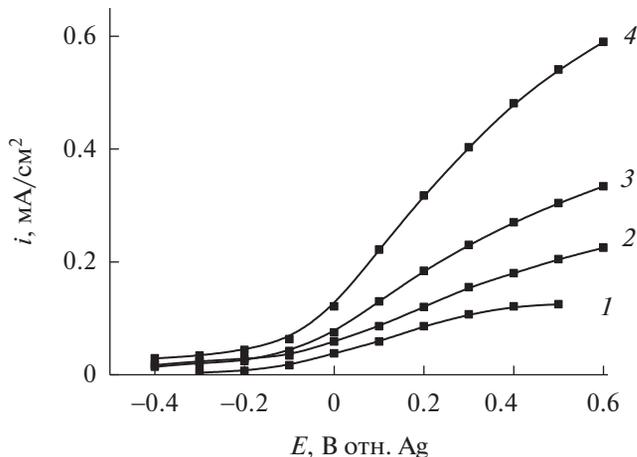


Рис. 6. Парциальные вольт-амперные характеристики пленочных фотоанодов (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (3) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ и (4) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ в реакции фотоэлектроокисления MeOH из водного раствора $0.1 \text{ М КОН} + 39.2 \text{ мМ МeОН}$ при освещении видимым светом мощностью 100 мВт см^{-2} .

рость рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда (e_{cb}/h_{vb}). При сдвиге потенциала в положительную сторону токи фотоэлектроокисления метанола на пленках Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (кривые 3 на рис. 5а–5г) значительно превышают фоновые фототоки, связанные с электрофотолизом воды. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании фотоэлектроокисления метанола на диоксиде титана, модифицированном висмутом, свинцом и индием [21, 24–27].

На рис. 6 приведены парциальные вольт-амперные зависимости, для реакции фотоэлектроокисления метанола из водного раствора $0.1 \text{ М КОН} + 39.2 \text{ мМ МeОН}$ на исследованных образцах пленочных фотоанодов. Эти зависимости были определены вычитанием соответствующих вольт-амперных кривых, полученных в $0.1 \text{ М КОН} + 39.2 \text{ мМ МeОН}$ и в 0.1 М КОН (рис. 5а–5г). Приведенные на рис. 6 парциальные кривые связаны только с фотоэлектрокаталитическим окислением метанола. Из рисунка видно, что фотоэлектрокаталитическая активность модифицированных пленок зависит от природы модифицирующей добавки и возрастает в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Тот факт, что дополнительное легирование $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ кобальтом (рис. 5б и 5в) слабо влияет на фотолиз воды, но существенно ускоряет фотоокисление метанола, указывает на повышенную селективность $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ -фотоанода по отношению к реакции фотоэлектроокисления метанола.

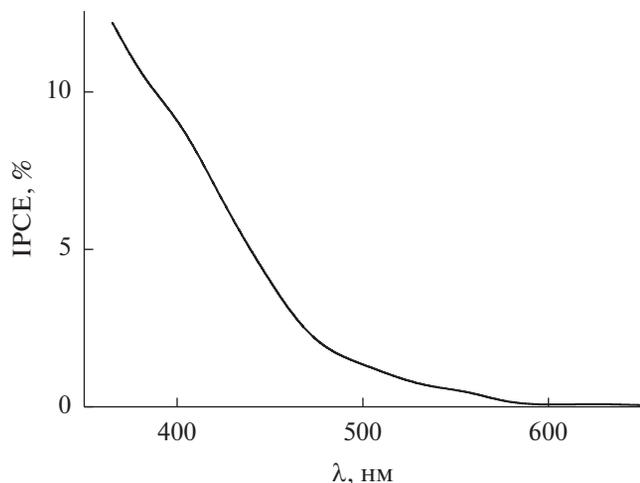


Рис. 7. Спектр IPCE для фотоанода $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ в водном растворе 0.1 М КОН + + 39.2 мМ МеОН.

Оценка рекомбинационных потерь при фотоэлектроокислении метанола

На рис. 7 приведена зависимость квантовой эффективности (IPCE) пленки $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в реакции окисления метанола и воды от длины волны монохроматического света. Из сопоставления рис. 7 и 3 видна хорошая корреляция спектра IPCE с соответствующим спектром поглощения для данного образца (рис. 3). Важным фактором,

понижающим значения IPCE, является рекомбинация фотоиндуцированных зарядов как в объеме, так и на поверхности (в том числе на ПС) полупроводника. Рекомбинационные потери при фотоэлектроокислении воды и метанола на исследованных пленочных фотоанодах оценивали с помощью метода модуляционной спектроскопии фототока (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS)) [28–31]. Для записи IMPS-зависимостей использовали монохроматическое излучение в видимой области с длиной волны 428 нм, обеспечивающее достаточно высокое значение IPCE.

На рис. 8 приведены IMPS-кривые для фотоанодов с пленками $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Регистрируемые IMPS-кривые, в целом, зависят от ряда факторов, в том числе от химической природы легирующих компонентов пленки, величины приложенного потенциала, состава электролита. На примере фотоанода $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ в 0.1 М КОН при потенциале 0 В (рис. 8, кривая 1) видно, что вследствие значительной поверхностной рекомбинации, фототок (точка пересечения кривой IMPS с осью X при низких частотах (НЧ)) составляет небольшую долю от тока генерации дырок (точка пересечения кривой IMPS с осью X при высоких частотах (ВЧ)). Ток генерации представляет собой выраженный в электрических единицах поток фотовозбужденных неосновных носителей заряда из объема полупроводника к его поверхности (т.е., ток при отсутствии поверх-

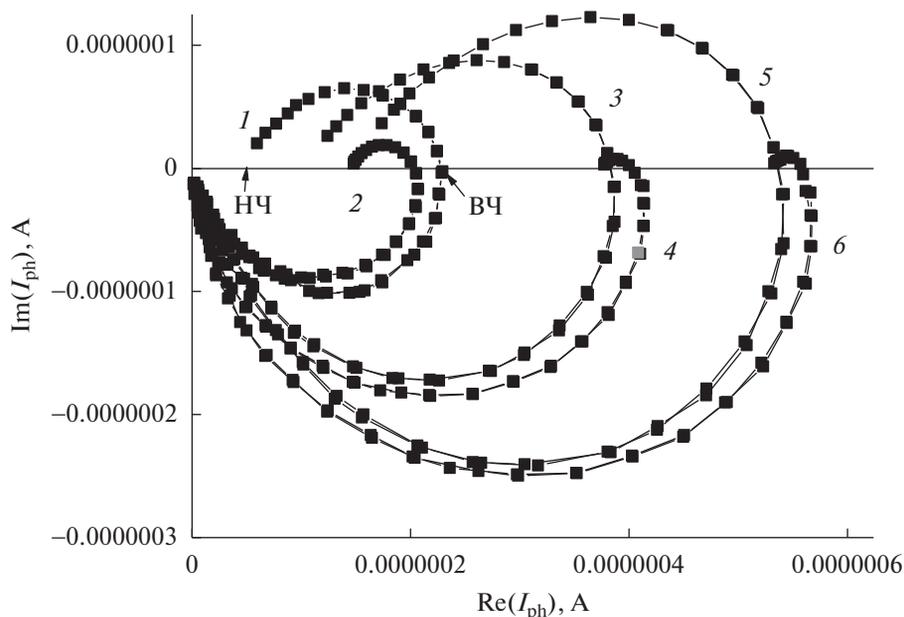


Рис. 8. IMPS-зависимости для пленочного фотоанода $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ при потенциале 0 В (1, 2) и 0.15 В (3, 4), а также для пленочного фотоанода $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ при потенциале 0.15 В (5, 6) в 0.1 М КОН (1, 3, 5) и в 0.1 М КОН + + 39.2 мМ МеОН (2, 4, 6). Освещение монохроматическим светом 428 нм. Мощность освещения 12 мВт см^{-2} .

ностной рекомбинации дырок). Введение в раствор 39.2 ммольа MeOH слабо влияет на ток генерации фотоиндуцированных носителей заряда в пленке $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ВЧ-предел IMPS на рис. 8, кривая 2), но значительно снижает рекомбинационные потери на поверхности фотоэлектрода из-за превалирующего участия фотоиндуцированных дырок в процессе фотоэлектрохимического окисления метанола. Это видно по сближению ВЧ- и НЧ-пределов IMPS (рис. 8, кривая 2). Сдвиг потенциала $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ фотоанода в положительную сторону до 0.15 В улучшает эффективность разделения фотоиндуцированных пар (e_{cb}/h_{vb}), что проявляется через увеличение тока генерации дырок (ВЧ-предел IMPS на рис. 8, кривая 3). Это приводит также к некоторому росту фототока в 0.1 М КОН (сдвиг НЧ-предела IMPS на рис. 8, при переходе от кривой 1 к кривой 3), хотя из-за значительных рекомбинационных потерь большая часть фотоиндуцированных зарядов, выходящих на поверхность пленки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, по-прежнему теряется (рис. 8, кривая 3). Введение 39.2 ммольа MeOH значительно подавляет рекомбинационные процессы на поверхности пленки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 8, кривая 4). В результате почти весь поток фотоиндуцированных дырок из объема к границе раздела полупроводник/раствор участвует в фотоокислении метанола, а фототок значительно увеличивается и приближается к току генерации (сближение ВЧ- и НЧ-пределов IMPS на рис. 8, кривая 4).

Модифицирование $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ кобальтом увеличивает ток генерации дырок, что видно по росту ВЧ-предела IMPS на рис. 8 при переходе от кривой 3 к кривой 5. В 0.1 М КОН это приводит к относительно небольшому увеличению фототока (НЧ-предел IMPS на рис. 8, кривая 5) из-за значительных рекомбинационных потерь. В растворе с добавкой 39.2 мМ MeOH практически весь поток фотогенерированных дырок к поверхности фотоанода используется для окисления метанола (сближение ВЧ- и НЧ-пределов IMPS на рис. 8, кривая 6), что сопровождается существенным ростом фототока. Из полученных данных следует, что молекулы метанола в 0.1 М растворе КОН являются значительно более эффективными акцепторами фотоиндуцированных дырок на поверхности пленки $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, чем молекулы воды. В целом, результаты, полученные методом IMPS, хорошо согласуются с данными, иллюстрируемыми рис. 5 и 6, и объясняют их.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что фотокаталитические свойства тонкопленочного гематитового фотоэлектрода, полученного золь–гель-методом, в ре-

акции деградации метанола из водного раствора улучшаются при модифицировании его поверхности титаном, кобальтом и висмутом, при этом фотоэлектрокаталитическая активность возрастает в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Такое модифицирование поверхности гематита повышает эффективность переноса заряда через границу раздела фотоанод/раствор метанола при облучении имитатором солнечного света как за счет увеличения тока генерации носителей заряда, так и за счет снижения рекомбинационных потерь, поскольку молекулы метанола в 0.1 М растворе КОН, являясь более эффективными акцепторами фотоиндуцированных дырок по сравнению с молекулами воды, подавляют рекомбинационные процессы на поверхности модифицированных фотоанодов. Показано, также, что модифицирование Fe_2O_3 одновременно титаном и кобальтом обеспечивает повышенную селективность фотоанода по отношению к реакции фотоэлектроокисления метанола из водного раствора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.1. “Углеродная энергетика: химические аспекты” и частично в рамках госзаданий ИФХЭ РАН (Тема 47.23) и ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bessegato, G.G., Guaraldo, T.T., and Zanoni, M.V.B., Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructure electrodes. Chapter 10. In: *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*; Aliokhazraei, M., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2014, p. 271. <https://doi.org/10.5772/58333>
2. Peleyeju, M.G. and Arotiba, O.A., Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2018, vol. 4, p. 1389. <https://doi.org/10.1039/C8EW00276B>
3. Mishra, M. and Chun, D., $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a photocatalytic material: A review, *Appl. Catal., A.*, 2015, vol. 498, p. 126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>
4. Zhang, M., Pu, W., and Pan, S., Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films under visible light illumination, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 648, p. 719. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.026>

5. Mesa, C.A., Kafizas, A., Francas, L. Pendlebury, S.R., Pastor, E.Ma.Y, Formal, F.L., Mayer, M.T., Grätzel M., and Durrant, J.R., Kinetics of Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Hematite Photoanodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, p. 11537. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05184>
6. Iervolino, G., Tantis, I., Sygellou, L., Vaiano, V., Sannino, D., and Lianos, P., Photocurrent increase by metal modification of Fe₂O₃ photoanodes and its effect on photoelectrocatalytic hydrogen production by degradation of organic substances, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 400, p. 176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.173>
7. Souza, F.L. and Leite, E.R., *Latest Advances on the Columnar Nanostructure for Solar Water Splitting, Nanoenergy*, Springer Internat. Publ. AG, 2018, p. 141. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62800-4_4
8. Cesar, I., Kay, A., Gonzalez Martinez, J.A., and Grätzel, M., Translucent thin film Fe₂O₃ photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, p. 4582. <https://doi.org/10.1021/ja060292p>
9. Hahn, N.T. and Mullins, C.B., Photoelectrochemical performance of nanostructured Ti- and Sn-doped α -Fe₂O₃ photoanodes, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 6474. <https://doi.org/10.1021/cm1026078>
10. Ingler, W.B., Jr. and Khan, S.U.M., Photoresponse of spray pyrolytically synthesized magnesium-doped iron(III) oxide (α -Fe₂O₃) thin films under solar simulated light illumination, *Thin Solid Films*, 2004, vol. 461, p. 301. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.094>
11. Kleiman-Shwarstein, A., Hu, Y.-S., Forman, A.J., Stucky, G.D., and McFarland, E.W., Electrodeposition of α -Fe₂O₃ doped with Mo or Cr as photoanodes for photocatalytic water splitting, *J. Phys. Chem., C*, 2008, vol. 112, p. 15900. <https://doi.org/10.1021/jp803775j>
12. Watanabe, A. and Kozuka, H., Photoanodic properties of sol-gel-derived α -Fe₂O₃ thin films containing dispersed gold and silver particles, *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, p. 12713. <https://doi.org/10.1021/jp0303568>
13. Schreiber, R.S., Ballesteros, L., Burgos, A. Muñoz, E.C., Grez, P., Leinen, D., Martín, F., Ramos-Barrado, J.R., and Dalchiele, E.A., Electrodeposited Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes for Solar Water Splitting: Effect of Surface Co-Modification on Photoelectrochemical Performance, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, (8), p. D500. <https://doi.org/10.1149/1.3599059>
14. Hamd, W., Cobo, S., Fize, J., Baldinozzi, G., Schwartz, W., Reymermier, M., Pereira, A., Fontecave, M., Artero, V., Laberty-Robert, Ch., and Sanchez, C., Mesoporous α -Fe₂O₃ thin films synthesized via the sol-gel process for light-driven water oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cp42535a>
15. Baratto, C., Lottici, P.P., Bersani, D., Antonioli, G., Gnappi, G., and Montenero, A., Sol-gel preparation of α -Fe₂O₃ thin films: structural characterization by XAFS and Raman, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, vol. 13, p. 667. <https://doi.org/10.1023/A:1008694519106>
16. Duret, A. and Gratzel, M., Visible light-induced water oxidation on mesoscopic α -Fe₂O₃ films made by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 17184. <https://doi.org/10.1021/jp044127c>
17. Uribe, J., Osorio, J., Barrero, C., Girata, D., Morales, A., Devia, A., Gómez, M.E., Ramirez, J.G., and Gancedo, J.R., Hematite thin films: growth and characterization, *Hyperfine Interact.*, 2006, vol. 169, p. 1355. <https://doi.org/10.1007/s10751-006-9450-y>
18. Lian, X., Yang, X., Liu, S., Xu, Y., Jiang, Ch., Chen, J., and Wang, R., Enhanced photoelectrochemical performance of Ti-doped hematite thin films prepared by the sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, p. 2307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.001>
19. Chen, S., Zeng, Q., Bai, J., Li, J., Li, L., Xia, L., and Zhou, B., Preparation of hematite with an ultrathin iron titanate layer via an in situ reaction and its stable, long-lived, and excellent photoelectrochemical performance, *Appl. Catal. B*, 2017, vol. 218, p. 690. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.012>
20. Zhou, M., Chen, S., Bai, J., Wang, J., Zhang, Y., Zhou, T., Li, J., Shangguan, W., and Zhou, B., Effect of oxygen concentration and distribution on holes transfer and photoelectrocatalytic properties in hematite, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, vol. 46, p. 7309. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.245>
21. Maslov, D.A., Tsodikov, M.V., Nikolaev, S.A., Kriventsov, V.V., Grinberg, V.A., Emets, V.V., and Mayorova, N.A., Structural features and photoelectrocatalytic properties of bismuth-doped titanium oxides, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, vol. 259, p. 123936. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123936>
22. Tauc, J. and Mentel, A., State in the gap, *J. Non-Cryst. Solids*, 1972, vol. 8, p. 569. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
23. Chakrabarti, M., Dutta, S., Chattopadhyay, S., Sarkar, A., Sanyal, D., and Chakrabarti, A., Grain size dependence of optical properties and positron annihilation parameters in Bi₂O₃ powder, *J. Nanotech*, 2004, vol. 15, p. 1792. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/12/017>
24. Гринберг, В.А., Емец, В.В., Майорова, Н.А., Маслов, Д.А., Аверин, А.А., Поляков, С.П., Левин, И.С., Цодиков, М.В. Фотоэлектrokatalитическое окисление муравьиной кислоты в видимой области спектра на пленках нанокристаллического диоксида титана, легированного висмутом. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. С. 359. [Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maiorova, N.A., Maslov, D.A., Averin, A.A., Polyakov, Levin, I.S., and Tsodikov, M.V., Photoelectrocatalytic oxidation of formic acid in the visible spectral region on films of nanocrystalline titanium oxide doped by bismuth., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, no. 4, p. 637.] <https://doi.org/10.1134/S2070205119040051> <https://doi.org/10.1134/S0044185619040053>
25. Гринберг, В.А., Емец, В.В., Майорова, Н.А., Маслов, Д.А., Аверин, А.А., Поляков, С.Н., Молчанов, С.П., Левин, И.С., Цодиков, М.В. Фотоэлек-

- трохимическая активность в видимой области спектра наноразмерных пленок диоксида титана, легированного висмутом и свинцом. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. С. 48. [Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maiorova, N.A., Maslov, D.A., Averin, A.A., Polyakov, S.N., Molchanov, S.P., Levin, I.S., and Tsodikov, M.V., Photoelectrochemical activity of nanosized titania, doped with bismuth and lead, in visible light region, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 55.] <https://doi.org/10.1134/S207020511901012X> <https://doi.org/10.1134/S0044185619010121>
26. Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maslov, D.A., Tsodikov, M.V., Mayorova, N.A., Averin, A.A., Fedotov, A.S., Marinova, M., and Simon, P., Photoelectrocatalytic activity of In(III)-modified TiO₂ photoanodes in the visible spectrum region, *New J. Chem.*, 2020, vol. 44, p. 16200. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03162C>
27. Гринберг, В.А., Емец, В.В., Цодиков, М.В., Майорова, Н.А., Маслов, Д.А. Фотоэлектрокаталитическая деградация органических соединений на полупроводниковых наноразмерных материалах. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. С. 381. [Grinberg, V.A., Emets, V.V., Tsodikov, M.V., Mayorova, N.A., and Maslov, D.A., Photoelectrocatalytic Degradation of Organic Compounds on Nanoscale Semiconductor Materials, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 699.] <https://doi.org/10.1134/S2070205121040109> <https://doi.org/10.31857/S0044185621040100>
28. Peter, L.M., Ponomarev, E.A., and Fermin, D.J., Intensity-modulated photocurrent spectroscopy: reconciliation of phenomenological analysis with multistep electron transfer mechanisms, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 427, p. 79. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)05033-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)05033-4)
29. Peter, L.M., Wijayantha, K.G.U., and Tahir, A.A., Kinetics of light-driven oxygen evolution at α -Fe₂O₃ electrodes, *Faraday Discuss.*, 2012, vol. 155, p. 309. <https://doi.org/10.1039/C1FD00079A>
30. Thorne, E.J., Jang, J.W., Liu, E.Y., and Wang, D., Understanding the Role of Co-Catalysts on Silicon Photocathodes Using Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, *J. Chem. Sci.*, 2016, vol. 7, p. 3347. <https://doi.org/10.1039/C7CP06533G>
31. Klotz, D., Ellis, D.S., Dotana, H., and Rothschild, A., Empirical in operando Analysis of the Charge Carrier Dynamics in Hematite Photoanodes by PEIS, IMPS and IMVS, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 23438. <https://doi.org/10.1039/C6CP04683E>

УДК 533.92

УЧЕТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА И ОТСУТСТВИЯ РЕЗКОЙ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ОБЪЕМОМ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ¹

© 2022 г. Ю. Д. Гамбург*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Россия

*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Выведена новая формула для вычисления количества атомов в критическом нанокластере, пригодная для случая электрокристаллизации металлов. Формула учитывает размерный фактор Толмена (зависимость удельной поверхностной энергии от размера кластера) и/или наличие градиента поверхностной энергии, то есть влияние подповерхностных атомных слоев. При небольших перенапряжениях формула принимает классический вид.

Ключевые слова: нанокластеры, критические зародыши, электрокристаллизация, размерный фактор

DOI: 10.31857/S0424857022080047

ВВЕДЕНИЕ

Удельная поверхностная энергия является одним из важнейших свойств наноматериалов, определяющих многие их характеристики, в частности, при фазовых переходах. Это в полной мере относится и к образованию кристаллических зародышей при электрокристаллизации.

Принято считать [1], что поверхностная энергия металлической частицы E_s пропорциональна площади ее поверхности S , и, следовательно, объему V в степени $2/3$. Поскольку $S = aV^{2/3}$, где a – фактор формы, равный для сферы $(36\pi)^{1/3} \approx 4.836$, то $E_s = \sigma aV^{2/3}$ (σ – удельная поверхностная энергия). Именно исходя из этого положения получена классическая формула для числа атомов в критическом (равновесном) кристаллическом зародыше металла.

Идея о том, что поверхностную энергию малой частицы следует считать пропорциональной не объему в степени $2/3$, а числу поверхностных атомов (молекул) в ней, была высказана в [2]. Это можно выразить как $E_s = n_s \psi$, где n_s количество поверхностных атомов, а ψ – энергия связи поверхности кластера с одним новым атомом, т.е. $\psi = \epsilon s_0$ (s_0 – площадь поверхности, приходящаяся на один атом). Суммарное количество атомов в кластере обозначим как n_0 . Очевидно, что в слу-

чае достаточно крупных частиц, содержащих сотни тысяч атомов ($n_0 > 10^5$), и тот, и другой подходы приводят к одному и тому же результату. Однако при малых n_0 указанная выше степень (для зависимости n_s от n_0) сильно превышает $2/3$ [2], достигая 0.8. В этом случае удобнее выполнить прямой подсчет числа поверхностных атомов n_s как функции n_0 .

В дальнейшем речь будет идти только об атомах (условно), так как имеются в виду металлические кластеры.

Как будет показано ниже, подобный подход позволяет довольно просто осуществить учет размерного эффекта Толмена (влияния размера частиц на величину удельной поверхностной энергии). Такой подсчет был впервые выполнен в [3], где установлено, что для наночастиц сферической формы

$$n_{s(\text{sph})} \approx 4.836n_0^{2/3} - 7.795n_0^{1/3} + 4\pi/3, \quad (1)$$

а для “магических” частиц (полученных добавлением полных плотноупакованных слоев к первичному шару)

$$n_{s(\text{mag})} \approx 4.481n_0^{2/3} - 6.694n_0^{1/3} + 3.333. \quad (2)$$

В общем случае, как показано в [3], эта зависимость имеет вид

$$n_s \approx An_0^{2/3} - (A^2/3)n_0^{1/3} + A^3/27, \quad (3)$$

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

причем величина A зависит от формы кластера и в общем случае близка к 5.

Последнее выражение позволяет более точно подойти к решению ряда задач о конденсации и кристаллизации из газовой или жидкой фаз, в том числе об электрокристаллизации. В [3] на его основе была получена новая формула для числа атомов n^* в критическом зародыше, а именно

$$n^* = 8kN^3, \quad (4)$$

причем в случае сферической наночастицы $k = \pi/6$, $N = [1 - (1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2}]^{-1}$, т.е.

$$n^* \approx 4.189 \left[1 - (1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2} \right]^{-3}. \quad (5)$$

В случае “магической” наночастицы вид (5) сохраняется, но $k = 5/12$.

Величина $\Delta\mu$ представляет собой выигрыш энергии при фазовом переходе, и в случае электрокристаллизации $\Delta\mu = ne\eta$, где n – число электронов, переносимое в расчете на один атом, e – заряд электрона, η – перенапряжение.

При достаточно высоких $\Delta\mu$ формула (5) дает величину n^* , существенно меньшую по сравнению с классической формулой, определяющей число атомов в критическом зародыше: для сферической классической формула имеет вид

$$n^* = (32\pi/3)(\psi/\Delta\mu)^3. \quad (6)$$

Напротив, при малой величине $\Delta\mu$ (5) совпадает с (6). Действительно, при малом $\Delta\mu$ величина $(1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2}$ в формуле (5) становится очень близкой к $(1 - \Delta\mu/2\psi)$, следовательно, $[1 - (1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2}] \approx \Delta\mu/2\psi$, откуда сразу следует (6).

Отметим также, что (5) накладывает ограничение на величину перенапряжения, а именно $\Delta\mu < \psi$.

Наряду с вполне естественным предположением о пропорциональности E_s количеству поверхностных атомов в [4] было высказано мнение о том, что более правильно считать эту величину пропорциональной количеству атомов в последующем (еще не построенном) слое n_s^+ . Это положение основывается на том, что, например, при построении магических кластеров завершённые слои (после первого единичного атома) содержат последовательно $n_s = 12, 42, 92$ и т.д. атомов, что дает для суммарного числа атомов в кластере $n_0 = 13, 55, 147$ и т.д. При этом слой, содержащий, например, 42 атома, позволяет присоединить к его поверхности 92 атома (т.е., более двух атомов на каждый поверхностный), а слой, содержащий 92 атома, присоединяет 162 (т.е., уже менее двух атомов на каждый поверхностный). В этом состоит особенность малых кластеров, так как в случае плоской поверхности (т.е., очень крупного кластера) на один поверхностный атом будет прихо-

диться чуть более одного последующего (практически один).

Общее выражение для n_s^+ отличается от выражения для n_s (3) только знаком второго члена в правой части:

$$n_s^+ \approx An_0^{2/3} + (A^2/3)n_0^{1/3} + A^3/27. \quad (7)$$

Пользуясь этим выражением, получаем для энергии зародыша

$$\Delta G = n_0\Delta\mu - (An_0^{2/3} + (A^2/3)n_0^{1/3} + A^3/27)\psi, \quad (8)$$

где $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала при фазовом переходе в расчете на один атом. Дифференцируя (8) по n_0 и приравнивая производную нулю, получаем величину n^* – число атомов в критическом зародыше. В [4] таким образом для сферической частицы получено общее выражение

$$n^* \approx 4.189 \left[(1 + \Delta\mu/\psi)^{1/2} - 1 \right]^{-3}. \quad (9)$$

При малой величине $\Delta\mu$ (9), как и (4), совпадает с классической формулой (6), так как в этом случае $[(1 + \Delta\mu/\psi)^{1/2} - 1] \approx \Delta\mu/2\psi$. Но (9), в отличие от (5), ничем не ограничивает величину пересыщения (перенапряжения) и, кроме того, приводит к более высоким величинам n^* по сравнению с (6), в то время как (5) дает меньшие n^* .

Очевидно, что выражения типа (4), (5), (9) пригодны лишь для завершённых оболочек нанокластеров, а для промежуточных чисел n_0 возможны отклонения в сторону увеличения n_s . Близкие по идее численные расчеты для кластеров из малого количества атомов были выполнены Стояновым [5] и привели к имеющим заметные изломы зависимостям E от ψ и $\Delta\mu$. Расчеты, проведенные согласно формулам (4) и (9), дают результаты, очень близкие к полученным в [5], хотя и в виде гладкой функции.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Как известно, в реальных системах отсутствует резкое разделение между поверхностной и объемной частями, а переход происходит постепенно. Анализ этого привел к появлению ряда новых моделей процесса нуклеации, которые могут быть использованы для анализа электрокристаллизации; сюда относятся теории Кана–Хилларда–Хиллerta [6, 7] и другие. Представляют значительный интерес, например, аналогии с магнитными системами [7].

С другой стороны, ряд исследователей отмечают зависимость удельной поверхностной энергии от размера нанокластера. Это впервые отмечено в

работе Толмена [8] с тех пор широко исследовано. Одна из форм уравнения Толмена имеет вид [9]

$$\psi = \psi_0 \left(1 - b/n_0^{1/3}\right), \quad (10)$$

где b , судя по литературным данным, меньше единицы.

Далее мы попытаемся, не выходя за рамки классической теории, учесть оба указанные фактора.

Учет плавного перехода от поверхности к объему

Для этого рассмотрим вклад двух внешних слоев атомов на основе уравнения (1), причем внешний слой возьмем с коэффициентом 0.8, а предыдущий с коэффициентом 0.2. Это приводит в случае сферических частиц к выражению

$$\Delta G = n_0 \Delta \mu - \left(4.836 n_0^{2/3} - 10.92 n_0^{1/3} + 9.0\right) \psi, \quad (11)$$

которое после дифференцирования по n_0 и приравнивания производной нулю приводит к следующему квадратному уравнению для $x = (n^*)^{-1/3}$:

$$x^2 - 0.885x - 0.274 \Delta \mu / \psi = 0, \quad (12)$$

решение которого в пересчете на n^* есть

$$n^* = 11.54 N^3, \quad (13)$$

что по форме совпадает с (4), (5), однако, в отличие от (5),

$$N = \left[1 - (1 - 1.40 \Delta \mu / \psi)^{1/2}\right]^{-3}, \quad (14)$$

а также коэффициент перед N увеличен в 2.76 = $(1.4)^3$ раза.

Учет изменения удельной поверхностной энергии

Расчет выполняем в соответствии с уравнениями (1) и (8). Их сочетание дает для общей поверхностной энергии кластера

$$\left(4.836 n_0^{2/3} - 7.795 n_0^{1/3} + 4\pi/3\right) \psi_0 \left(1 - b/n_0^{1/3}\right). \quad (15)$$

Коэффициент b примем равным 0.7, что приблизительно соответствует литературным данным: при такой величине b поверхностная энергия кластера из 125 атомов уменьшается на 14% по сравнению с объемной величиной.

Соответствующий расчет, который мы опускаем, приводит к следующему результату для числа атомов в критическом зародыше:

$$n^* = 12.36 N^3, \quad (16)$$

причем

$$N = \left[1 - (1 - 1.433 \Delta \mu / \psi)^{1/2}\right]^{-1}. \quad (17)$$

Таким образом, сравнение последних четырех выражений показывает, что как учет толменов-

ского изменения удельной поверхностной энергии, так и учет влияния нижележащих слоев приводят фактически к одному и тому же результату. Можно подобрать b так, что результаты будут полностью идентичны.

Вкратце этот суммарный результат можно выразить следующим образом: в общем случае для критических зародышей при гомогенной нуклеации имеет место формула:

$$n^* \approx (4\pi/3) \lambda^3 \left[1 - (1 - \lambda \Delta \mu / \psi)^{1/2}\right]^{-3}, \quad (18)$$

причем λ несколько превышает единицу и является функцией b . При достаточно малых $\Delta \mu$ (18) совпадает с классической формулой $n^* = (32\pi/3)(\psi/\Delta \mu)^3$, так как в этом случае сомножитель $[1 - (1 - \lambda \Delta \mu / \psi)^{1/2}]^{-3}$ равен $8\psi/\lambda^3 \Delta \mu$, и величина λ из формулы выпадает. Для магических кластеров вместо 4π в этой формуле получается ровно 10.

При электрохимической кристаллизации, как известно, $\Delta \mu = ze\eta$, где z – число электронов, переносимых в единичном акте, e – заряд электрона, η – кристаллизационное перенапряжение. Величину ψ можно выразить как $\sigma_0 s_0$, где σ_0 удельная поверхностная энергия, а s_0 – поверхность, приходящаяся на один атом. Тогда (16) записывается как

$$n^* \approx (4\pi/3) \lambda^3 \left[1 - (1 - \lambda ze\eta / \sigma_0 s_0)^{1/2}\right]^{-3}. \quad (19)$$

При достаточно высоких перенапряжениях эта формула дает значения в несколько раз меньшие по сравнению с классической. Например, при $\lambda = 1.4$ и $ze\eta/\sigma_0 s_0 = 0.6n^* \approx 53$, в то время как при таком же перенапряжении, но $\lambda = 1n^* \approx 85$, а классическая формула дает $n^* \approx 155$. Другими словами, при определенном перенапряжении формула (19) предсказывает резкое уменьшение размера зародыша, и, следовательно, столь же резкое повышение скорости нуклеации.

При этом, как обычно, необходимо тщательно выделить именно кристаллизационное перенапряжение, а также учитывать взаимодействие с подложкой (гетерогенная нуклеация), в результате которого величина n^* может снизиться еще в несколько раз.

Отметим в заключение, что до сих пор не преодолено противоречие между величинами удельных поверхностных энергий металлов, измеренных традиционными методами, и существенно отличающимися величинами этих энергий, получаемыми из электрохимических измерений в процессах нуклеации и роста электролитических осадков. Данная работа является еще одним шагом на этом пути.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel, Ya.I., *Kinetic theory of liquids*, Oxf. Univ. Press, 1946.
2. Жуховицкий, Д.И. Малые кластеры. *Теплофизика высоких температур*. 1994. Т. 32. № 2. С. 261.
3. Gamburg, Yu.D., Fraction of surface atoms in nanoparticles and critical nuclei of a new phase, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2022, vol. 96, no. 1, p. 96. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010101>
4. Gamburg, Yu.D., The magic and spherical metallic nanoclusters and their properties as nuclei at phase transitions, in particular at electrocrystallization, *Appl. Electrochem. and surface finishing*, 2022 (in press).
5. Stoyanov, S., *Current topics in material science*, North-Holland Publ. Co., 1978, vol. 3.
6. Vollath, D., Fischer, F.D., and Holec, D., Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, vol. 9, p. 2265.
7. Баранов, С.А. О возможности применения модели Кана–Хилларда для описания процессов электроосаждения наноструктур. *Электрон. обработка материалов*. 2017. Т. 53(2). С. 7.
8. Tolman, R.C., The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.*, 1949, vol. 17, p. 333.
9. Weissmuller, J., *Thermodynamics of crystalline solids, in: Nanocrystalline metals and oxides*, Kluwer Acad. Publ., 2001, p. 1.

УДК 544.653+544.72+546.18+546.74

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) В ПРИСУТСТВИИ МАЛОСЛОЙНОГО ЧЕРНОГО ФОСФОРА¹

© 2022 г. Айдар М. Кучкаев^{a, b}, А. В. Сухов^a, Айрат М. Кучкаев^{a, b}, С. А. Зиганшина^c,
В. М. Бабаев^a, А. Т. Губайдуллин^a, А. Б. Добрынин^a, И. Р. Низамеев^d, Р. Шривастава^e,
С. Лавате^e, О. Г. Синяшин^a, Д. Г. Яхваров^{a, b, *}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “КазНЦ РАН”,
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

^cКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ “КазНЦ РАН”,
ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия

^dКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,
ул. К. Маркса, 10, Казань, 420111 Россия

^eВысшая школа нефтехимических технологий, Энергетический университет Пандита Дендаяла,
Гандинагар, 382426 Индия

*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора (МЧФ). Показано, что МЧФ способен стабилизировать электрохимически генерируемые частицы никеля(0) в растворе.

Ключевые слова: ионы никеля(II), малослойный черный фосфор, фосфорен, циклическая вольтамперометрия, электрохимическое восстановление

DOI: 10.31857/S0424857022080096

ВВЕДЕНИЕ

После открытия в 2004 г. графена [1] все большее внимание ученых и исследователей уделяется получению новых двумерных (2D) материалов с уникальными физическими и химическими свойствами и созданию на их основе различных устройств микроэлектроники. Так, на настоящий момент широкое распространение получили двумерные структуры на основе гексагонального нитрида бора и дихалькогенидов переходных металлов [2, 3]. Кроме этого, проводятся исследования и разрабатываются новые способы синтеза других графеноподобных материалов, таких как силицен, германен и станен [4]. Однако, в последние годы наибольший интерес представляют материалы на основе черного фосфора, а именно фосфорена (монослой черного фосфора) и малослойного черного фосфора (МЧФ), — частиц черного фосфора, состоящих из нескольких монослоев [5]. Регулируемая в зависимости от количе-

ства слоев запрещенная зона (от 0.3 эВ для кристаллов черного фосфора до 2 эВ для фосфорена), высокая подвижность носителей заряда, плоскостная анизотропия и другие уникальные свойства выделяют фосфорен и МЧФ среди 2D-материалов. В частности, благодаря отличительным полупроводниковым и оптическим свойствам материалы на основе фосфорена находят применение в устройствах микро- и оптоэлектроники [5–7]. Основным недостатком МЧФ является чувствительность данных материалов к кислороду и влаге воздуха, что накладывает определенные ограничения к их использованию в условиях окружающей среды [8]. В связи с этим в настоящее время разрабатываются новые способы защиты поверхности МЧФ от окисления. Для стабилизации МЧФ могут быть использованы различные растворители, ионные жидкости, полимеры (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и др.), твердые носители (SiO₂, Al₂O₃ и др.), а также функционализация и модификация поверхности материала [6]. Особый интерес представляет использование МЧФ в качестве носителя каталитически активных частиц переход-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

ных металлов и их использования в качестве компонента катализатора в каталитических процессах. Так, в настоящее время разрабатываются новые катализаторы на основе фосфорена для каталитических реакций получения кислорода и водорода из воды, процессов гидрирования [5, 9, 10], а также известны отдельные успешные подходы к созданию фотокатализаторов получения активных форм кислорода, которые могут использоваться в противоопухолевой терапии [11].

Наличие неподеленных электронных пар у атомов фосфора открывает новые возможности для функционализации фосфорена и МЧФ путем координации атомов металлов и металлокомплексов на их поверхности. На данный момент существуют отдельные примеры функционализации данных материалов сульфонатными комплексами титана, солями некоторых лантаноидов, а также такими кислотами Льюиса, как InCl_3 и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [12–14]. Однако стоит заметить, что количество работ в данной области очень ограничено. Более того, ранее не рассматривалось влияние МЧФ на свойства ионов и восстановленных форм металлов, что, однако, представляет большой интерес для каталитической химии, так как реакционная способность каталитически активных металлических центров напрямую зависит от нуклеофильных свойств металла.

С точки зрения создания новых потенциально каталитически активных материалов на основе фосфорена особый интерес представляют соединения никеля в различных степенях окисления, которые способны образовывать комплексы как с белым фосфором, так и с различными фосфорсодержащими лигандами [15, 16] и проявляют высокую каталитическую активность во многих процессах [17].

Таким образом, целью настоящего исследования явилось изучение электрохимических свойств ионов никеля(II) в присутствии МЧФ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка и перчаточного бокса. Электрохимические свойства ионов никеля(II) исследовали при использовании метода циклической вольтамперометрии.

Толуол (АО “ЭККОС-1”, х. ч.), N-метилпирролидон (NMP) (АО “ЭККОС-1”, х. ч.), абсолютировали с использованием стандартных методик [18] и хранили в атмосфере азота.

Используемые исходные реагенты для получения черного фосфора, а именно Sn (ООО “АО РЕАХИМ”, 99.9%), Au (99.9%), Р-красный

(ООО “АО РЕАХИМ”, ос. ч., 99.99%), $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (Alfa Aesar, 98%), NiBr_2 (Sigma-Aldrich, 98%) – коммерчески доступные реагенты, использовались без дополнительной очистки. Сплав Au/Sn получали путем расплавления 0.2269 г (1.1519 ммоль) Au и 0.1371 г (1.1519 ммоль) Sn с использованием высокотемпературной горелки (1100°C) в кварцевой ампуле. SnI_4 был синтезирован согласно методике [19]. Для получения $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, коммерчески доступный $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (АО “ВЕКТОН”, ч.) перекристаллизовали из абсолютированного этанола, промыли диэтиловым эфиром и сушили под вакуумом (1×10^{-6} атм) при нагревании до 200°C. Фоновую соль $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ расплавляли в вакууме для удаления следов остаточной воды непосредственно перед использованием.

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали электроды из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 7 мм², а золотой (Au) и платиновый (Pt) электроды имели площадь рабочей поверхности 2 мм². Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в NMP на фоне 0.1 М $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ и скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с при использовании потенциостата BASI EC Epsilon с ячейкой C3. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М AgNO_3 в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 0.5 мм и длиной 20 мм. Измерения проводили в ячейке в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 4 мл, а концентрация ионов металла(II) составляла 5×10^{-3} М. Растворы для регистрации ЦВА-кривых готовили растворением в 4 мл NMP соответствующей соли никеля $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (2.9 мг, 0.02 ммоль) или NiBr_2 (4.4 мг, 0.02 ммоль), к которому добавляли возрастающие количества суспензии МЧФ в том же растворителе.

Получение черного фосфора. Черный фосфор был получен согласно модифицированной методике, описанной в работах [19, 21]. В кварцевую ампулу длиной 10 см и диаметром 10 мм (толщина стенок 1 мм) помещали 500 мг красного фосфора, 364 мг сплава Au/Sn и 10 мг SnI_4 . Ампулу запаивали при давлении 1×10^{-6} атм с использованием высокотемпературной горелки. Затем ампулу помещали в двухзонную трубчатую печь таким образом, чтобы температура пустой стороны ампулы во время синтеза была примерно на 50 град ниже, чем стороны с реагентами. Это необходимо для правильного протекания реакции и разделе-

ния образующихся продуктов. Ампулу с реагентами нагревали до 700°C в течение 3 ч. Ампула выдерживалась при данной температуре в течение 3 ч, затем медленно охлаждалась до температуры 560°C в течение 10 ч. К окончанию реакции на конце ампулы образовывался пучок вытянутых кристаллов черного фосфора длиной порядка 10 мм, хорошо отделенных от исходных реагентов и побочных продуктов реакции, которые впоследствии были проанализированы методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Затем ампулу вскрыли, черный фосфор перенесли в колбу с 10 мл толуола. Смесь кипятили в течение 1 ч для удаления следов иода, SnI₄ и побочных продуктов реакции. Осадок декантировали и сушили при пониженном давлении (1×10^{-6} атм). Элементный анализ полученного черного фосфора методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) показал содержание фосфора в образце 99.6%. Полученный черный фосфор хранили в герметично закрытой колбе Шленка в атмосфере азота.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Параметры ячейки монокристалла черного фосфора ($a = 3.3164(5) \text{ \AA}$, $b = 10.484(3) \text{ \AA}$, $c = 4.3793(5) \text{ \AA}$, $V = 152.26(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$) были установлены на автоматическом дифрактометре Bruker Карра APEX II CCD [графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, φ - и ω -сканирование], $T = 100(2) \text{ K}$.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) черного фосфора проведен на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства "Shimadzu" (Япония) полуколичественным методом с использованием Rh-анода мощностью 50 Вт. Измерения образцов проводились в диапазонах Ti–U (0.00–40.00 кэВ), Na–Sc (0.00–4.40 кэВ), S–K (2.1–3.4 кэВ).

Порошковые дифрактограммы для образцов черного фосфора получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 1.54063 \text{ \AA}$), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг–Брентано с плоским образцом. Образцы без сильного прессования наносились на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ 3°–85°, шаг – 0.008°, время набора спектра в точке 0.1–0.3 с, для устранения влияния преимущественной ориентации образца и усреднения данных использовалось вращение образца в собственной плоскости со скоростью 15 об/мин. Обработка полученных данных выполнена с использованием пакета программ EVA [EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCAVIM 2005].

Получение МЧФ. В агатовую ступку поместили 18 мг черного фосфора и добавили 300 мкл N-метилпирролидона. Смесь тщательно измельчили и перенесли в колбу с 60 мл NMP. Полученную суспензию перелили в отдельные виалы, которые герметично закрыли с использованием фум-ленты и пленки Parafilm. Затем виалы подвергли ультразвуковой обработке (150 Вт, 35 кГц) в течение 30 ч. Далее суспензию центрифугировали при скорости вращения 3000 об/мин в течение 30 мин, после чего раствор над осадком был собран и использован для дальнейшей характеристики. Для проведения электрохимических экспериментов увеличивали концентрацию раствора МЧФ путем центрифугирования смеси при 15000 об/мин в течение 40 мин и редиспергирования осадка в меньшем объеме растворителя.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) частиц МЧФ получены на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы наносились на медную сетку 300 меш с непрерывным слоем формвара, укрепленного углеродным напылением (Agar Scientific).

Морфология поверхности частиц МЧФ исследовалась на воздухе методом атомно-силового микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на приборе Titanium (НТ-МДТ, Россия) с использованием стандартного кремниевого кантилевера NSG-01 (НТ-МДТ, Россия) с резонансной частотой колебания 120 кГц.

Измерение концентрации МЧФ в NMP производилось на спектрофотометре Specord 50 Plus в 10 мм кварцевой кювете при длине волны $\lambda = 660 \text{ нм}$ согласно описанной ранее методике (коэффициент экстинкции МЧФ при данной длине волны составлял $267 \pm 23 \text{ л г}^{-1} \text{ м}^{-1}$) [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение и анализ образцов МЧФ

Используемые в работе образцы МЧФ были получены путем ультразвуковой обработки образца черного фосфора, который синтезировали методом газотранспортной реакции согласно модифицированной методике, предложенной Nilges [19]. Исследование образца полученного черного фосфора методом порошковой рентгеновской дифракции (рис. 1) показало, что полученный образец представляет собой кристаллическую твердую фазу с хорошо сформированными кристаллитами и практически без присутствия аморфной компоненты.

Для идентификации данной кристаллической фазы были использованы данные, описывающие получение монокристаллов черного фосфора [22]. Согласно этим данным, черный фосфор образует ромбические кристаллы со следующими па-

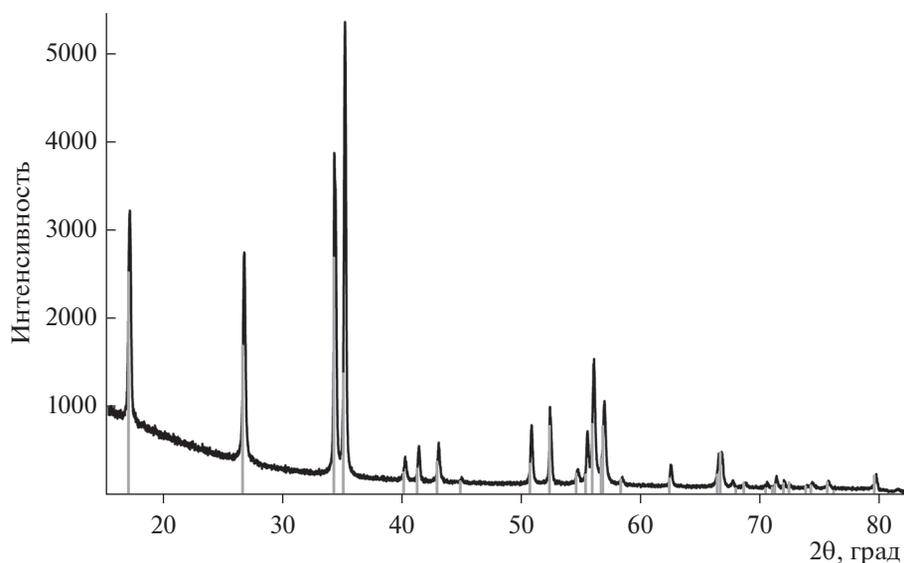


Рис. 1. Экспериментальная порошковая дифрактограмма для образца черного фосфора (серыми вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих ромбической кристаллической форме черного фосфора, рассчитанных по параметрам элементарной ячейки и пространственной группе).

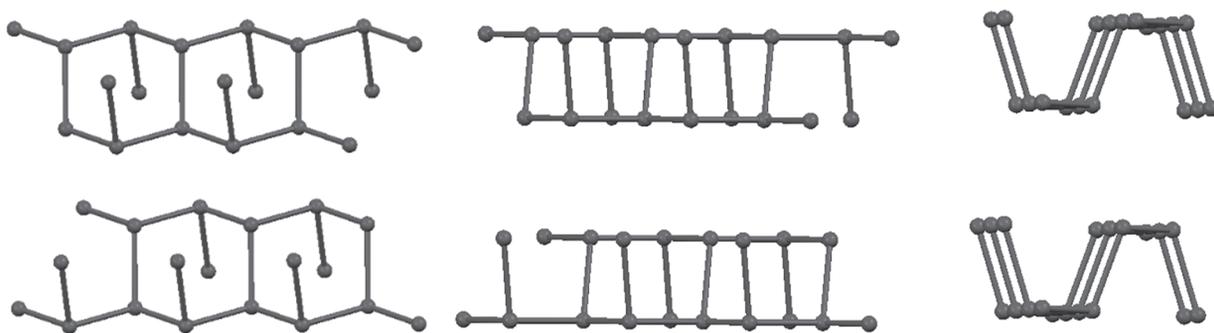


Рис. 2. Структура полученного черного фосфора в кристалле.

параметрами ячейки: $a = 3.3164(5) \text{ \AA}$, $b = 10.484(3) \text{ \AA}$, $c = 4.3793(5) \text{ \AA}$, $V = 152.26(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, пространственная группа $Cmca$ (№ 64), молекула находится в частном положении на поворотной оси 2 порядка. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретической в штриховом виде убедительно и однозначно свидетельствует о том, что полученная кристаллическая фаза является ромбической формой черного фосфора в индивидуальном виде. Следует также отметить, что исследование полученного образца черного фосфора методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа показало, что параметры кристаллической решетки полностью соответствуют опубликованным ранее данным для кристаллов черного фосфора (рис. 2) [22].

Для получения МЧФ была приготовлена суспензия черного фосфора в NMP (концентрация 0.3 мг/мл), которая подвергалась УЗ-воздействию

в течение 30 ч. Для удаления крупных частиц не расслоенного черного фосфора суспензию центрифугировали при 3000 об/мин, раствор над осадком отобрали для исследования концентрации и размеров МЧФ, а также для проведения электрохимических экспериментов.

Размеры и толщина полученных частиц МЧФ исследовались методами ПЭМ и АСМ. На рис. 3 приведена ПЭМ-фотография, на которой видно, что в исследуемом образце присутствуют частицы МЧФ размерами от 80 до 200 нм. Высокая степень прозрачности частиц говорит о том, что некоторые частицы имеют толщину до нескольких нм.

На рис. 4 приведены изображения МЧФ, нанесенного на поверхность пластины из SiO_2/Si , полученные методом АСМ. Согласно полученным данным, размеры частиц МЧФ составили от 100 до 200 нм. Толщина частиц варьировалась от 0.8 до 17.0 нм, что соответствует от 1 до 30 слоев

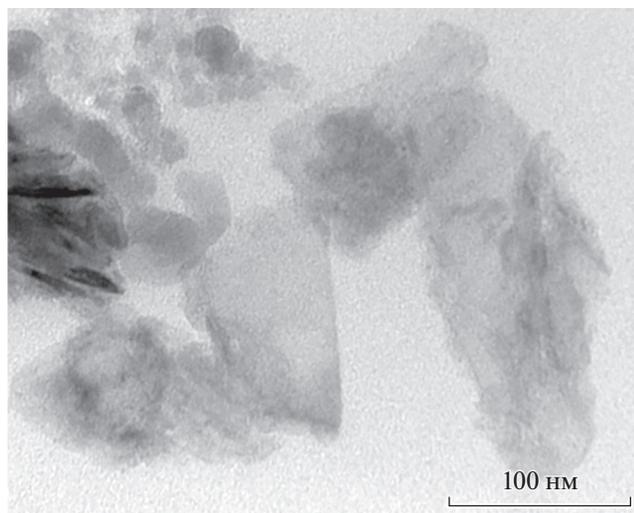


Рис. 3. Изображение ПЭМ частиц МЧФ.

фосфорена. Стоит также отметить, что в случае крупных частиц возможно наложение нескольких фрагментов МЧФ в ходе приготовления образца, вследствие чего их толщина может равняться высотам всех слоев МЧФ, образующих стопку.

Для определения концентрации МЧФ в растворе применяли метод UV-Vis спектроскопии. В работе [20] приведена градуировочная зависимость оптической плотности A/l (м^{-1}) от концентрации МЧФ (мг/мл), согласно которой коэффициент экстинкции МЧФ в NMP при длине волны 660 нм составляет $267 \pm 23 \text{ л г}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Вычисленная таким образом концентрация частиц в нашем случае составила 0.2 мг/мл. Для проведения экспериментов ЦВА концентрация МЧФ была увеличена путем центрифугирования 50 мл суспензии при 15000 об/мин и редиспергирования полученного осадка в 10 мл NMP. Концентрация

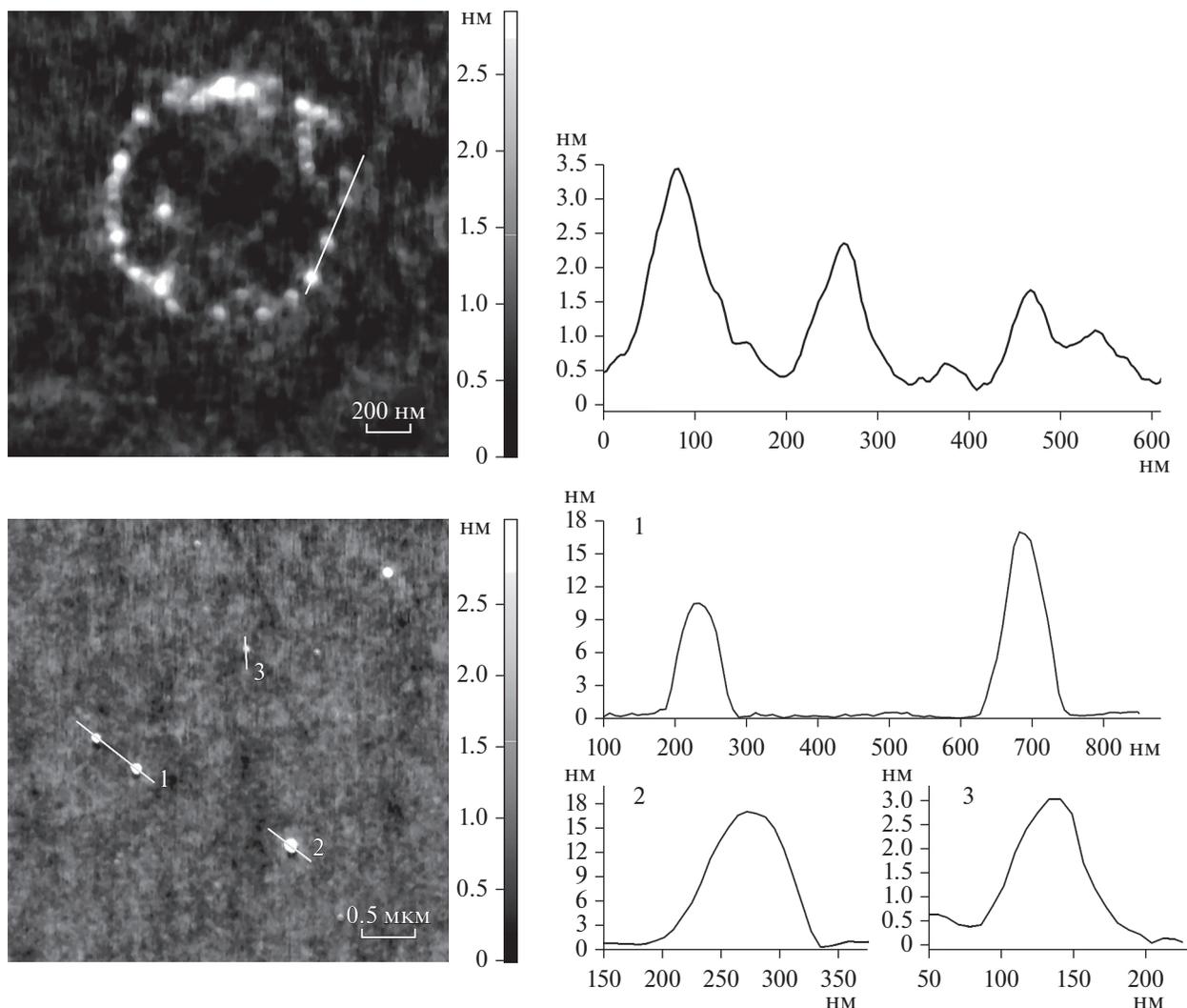


Рис. 4. Изображения АСМ частиц МЧФ и их профильные изображения.

раствора в данном случае составила 0.6 мг мл^{-1} . Стоит отметить, что коллоидный раствор МЧФ в NMP при данной концентрации не является устойчивым, и в течение нескольких часов небольшое количество частиц выпадает в осадок. Поэтому непосредственно перед началом экспериментов суспензию редицергировали в УЗ-ванне.

Исследование электрохимических свойств ионов никеля(II) в присутствии МЧФ

Исследование влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля(II) было проведено методом ЦВА. В качестве рабочего электрода использовали электроды трех типов: из стеклоуглерода (СУ), платины (Pt) и золота (Au). Следует отметить, что сам МЧФ не проявляет электрохимической активности в доступной области потенциалов ($-2.0 \dots +1.4 \text{ В}$ отн. Ag/AgNO_3 , 0.01 М в CH_3CN).

На рис. 5а представлены кривые ЦВА для $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ в присутствии возрастающих количеств МЧФ, записанные при использовании СУ-электрода. На ЦВА-кривой раствора $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, записанной в отсутствие МЧФ, наблюдается пик восстановления C_1 , соответствующий восстановлению ионов Ni^{2+} , и пик реокисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического никеля A_1 , который образуется при потенциалах пика C_1 [23, 24].

Добавление 0.5 и 1.0 эквивалентов МЧФ (при пересчете на атомы фосфора) к раствору тетрафторбората никеля (соотношение $\text{Ni}/\text{P} = 1.0 : 0.5$ и $1.0 : 1.0$, соответственно) приводит к смещению адсорбционного пика реокисления A_1 в катодную область на 190 и 330 мВ соответственно. Смещение потенциала реокисления A_1 в более катодную область свидетельствует о взаимодействии электрохимически генерируемого никеля(0) и МЧФ, в результате чего происходит увеличение электронной плотности на атомах электрохимически генерируемого никеля(0). Также стоит обратить внимание на то, что добавление МЧФ практически не влияет на высоту и положение пика C_1 , что указывает на низкую вероятность координации свободных исходных ионов Ni^{2+} к фосфору.

Трансформирование зависимости $I-E$ в $I-t$ (рис. 5б) и определение площади соответствующих пиков позволяет оценить количество электричества, затрачиваемое на процессы восста-

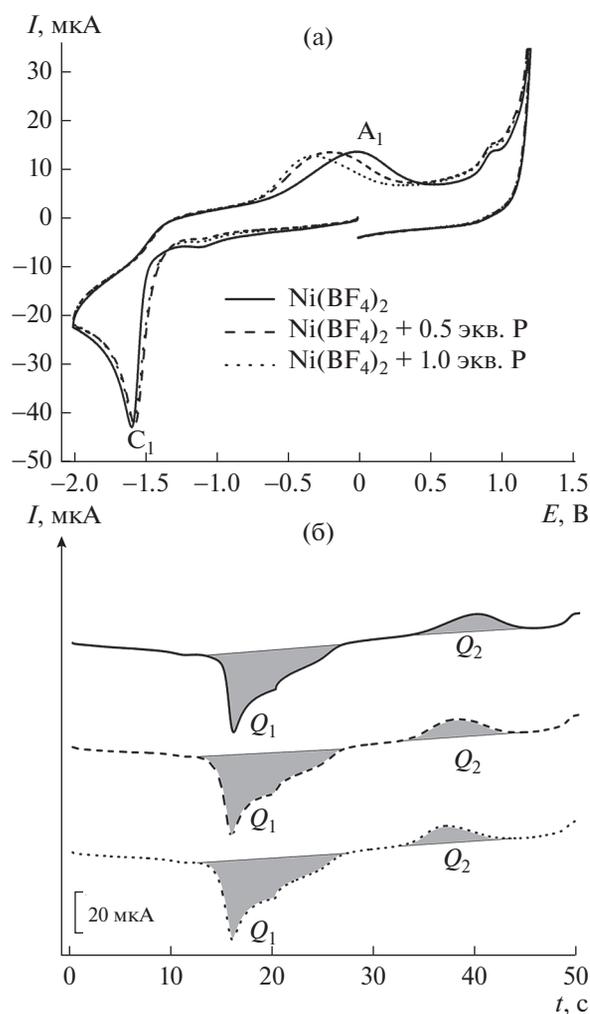


Рис. 5. (а) ЦВА-кривые для системы, содержащей $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, $v = 100 \text{ мВ/с}$); (б) зависимость $I-t$ для системы $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$, трансформированная из ЦВА-кривых.

новления ионов никеля (Q_1) и окисления металлического никеля, осажденного на поверхности электрода (Q_2). Значения Q_1 и Q_2 для системы $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{-МЧФ}$ представлены в табл. 1. Заметим, что отношение $|Q_2/Q_1|$ уменьшается при возрастании количества МЧФ в исследуемом растворе, что свидетельствует о стабилизации восстановленных форм никеля в растворе в присутствии частиц МЧФ.

Таблица 1. Значения площадей пиков зависимости $I-t$ $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) в отсутствие и присутствии МЧФ

Система	Мольное соотношение Ni/P	Q_1 , Кл	Q_2 , Кл	$ Q_2/Q_1 $
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	—	-1.82×10^{-4}	4.77×10^{-5}	0.26
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$	1.0 : 0.5	-2.04×10^{-4}	5.03×10^{-5}	0.25
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$	1.0 : 1.0	-1.98×10^{-4}	4.29×10^{-5}	0.22

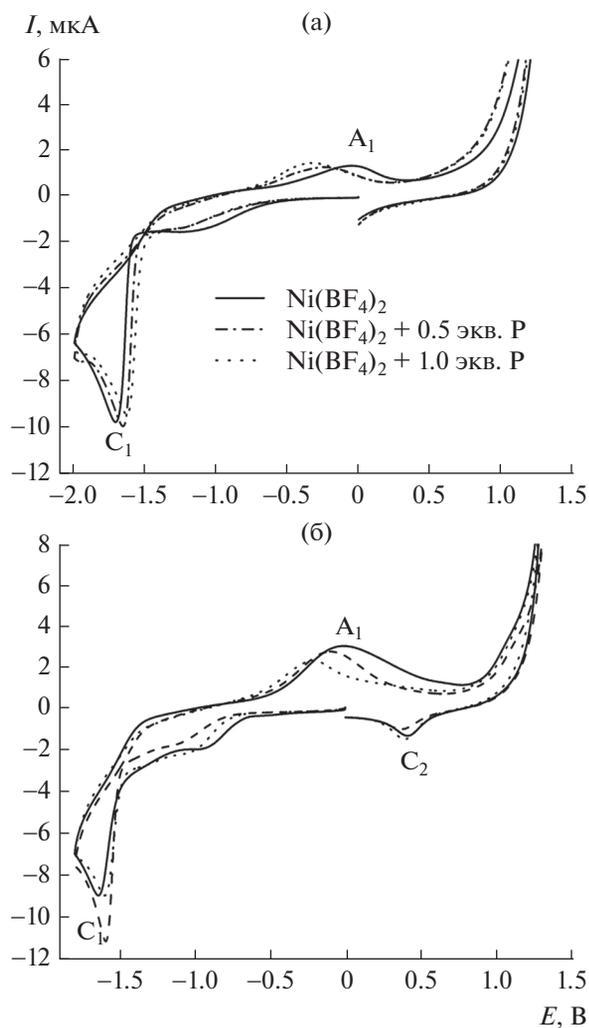


Рис. 6. ЦВА-кривые для системы, содержащей $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (5×10^{-3} М) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М), $\nu = 100$ мВ/с. Рабочие электроды: а – Pt, б – Au.

Полученные данные подтверждаются использованием в этих исследованиях рабочих электродов из платины и золота. Так, на платиновом электроде, для которого характерно образование адсорбированных продуктов, наблюдается такое же смещение пика реокисления A_1 в катодную сторону (рис. 6а), но его морфология остается неизменной, что говорит об адсорбционной природе пика и, соответственно, об адсорбции восстановленных форм ионов никеля на платиновом электроде.

В случае золотого электрода (рис. 6б) происходит стабилизация восстановленных форм никеля в растворе.

Электрохимические характеристики для системы $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$ приведены в табл. 2.

При использовании NiBr_2 в качестве источника ионов никеля(II) (рис. 7а–7в, табл. 3) наблюдается

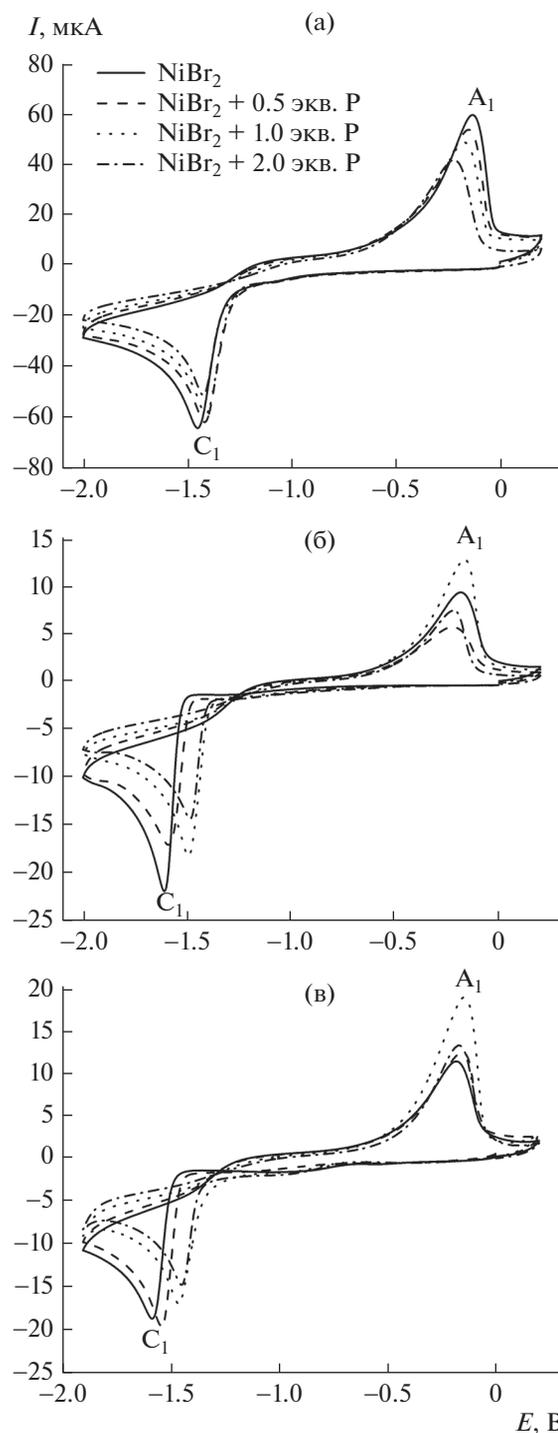


Рис. 7. ЦВА-кривые для системы, содержащей NiBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М), $\nu = 100$ мВ/с. Рабочие электроды: а – Cu, б – Pt, в – Au.

немного другая картина. В данных условиях практически во всех случаях (при использовании Cu-, Pt- и Au-электродов) при добавлении МЧФ происходит небольшое смещение потенциала пика

Таблица 2. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых Ni(BF₄)₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствие и присутствии МЧФ

Рабочий электрод	Система	Молярное соотношение Ni/P	Катодные пики E, В		Анодные пики (реокисление) E, В	
			С ₁	С ₂	А ₁	А ₂
Cu	Ni(BF ₄) ₂	—	C ₁	-1.59	A ₁	0.00
	Ni(BF ₄) ₂ /МЧФ	1.0 : 0.5	C ₁	-1.56	A ₁	-0.19
	Ni(BF ₄) ₂ /МЧФ	1.0 : 1.0	C ₁	-1.58	A ₁	-0.33
Pt	Ni(BF ₄) ₂	—	C ₁	-1.71	A ₁	-0.03
	Ni(BF ₄) ₂ /МЧФ	1.0 : 0.5	C ₁	-1.66	A ₁	-0.23
	Ni(BF ₄) ₂ /МЧФ	1.0 : 1.0	C ₁	-1.63	A ₁	-0.33
Au	Ni(BF ₄) ₂	—	C ₁	-1.64	A ₁	0.00
	Ni(BF ₄) ₂ /МЧФ	1.0 : 0.5	C ₂	+0.42	A ₁	-0.10
			C ₁	-1.59		
	Ni(BF ₄) ₂ /МЧФ	1.0 : 1.0	C ₂	+0.39	A ₁	-0.21
			C ₁	-1.60		
C ₂	+0.40					

* ЦВА зарегистрированы без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN (E^o(Fc/Fc⁺) = + 0.20 В).

Таблица 3. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых NiBr₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствие и присутствии МЧФ

Рабочий электрод	Система	Молярное соотношение Ni/P	Катодные пики E, В		Анодные пики (реокисление) E, В	
			С ₁	С ₂	А ₁	А ₂
Cu	NiBr ₂	—	C ₁	-1.44	A ₁	-0.13
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 0.5	C ₁	-1.42	A ₁	-0.15
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 1.0	C ₁	-1.41	A ₁	-0.17
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 2.0	C ₁	-1.43	A ₁	-0.22
Pt	NiBr ₂	—	C ₁	-1.61	A ₁	-0.17
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 0.5	C ₁	-1.59	A ₁	-0.22
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 1.0	C ₁	-1.49	A ₁	-0.17
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 2.0	C ₁	-1.49	A ₁	-0.22
Au	NiBr ₂	—	C ₁	-1.58	A ₁	-0.18
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 0.5	C ₁	-1.54	A ₁	-0.15
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 1.0	C ₁	-1.46	A ₁	-0.14
	NiBr ₂ /МЧФ	1.0 : 2.0	C ₁	-1.44	A ₁	-0.17

* ЦВА зарегистрированы без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN (E^o(Fc/Fc⁺) = +0.20 В).

восстановления исходных ионов никеля(II) в анодную область. Это может быть связано с изменением лигандного окружения ионов Ni²⁺ в присутствии МЧФ и снижении электронной плотности на металлическом центре, что характерно для фосфорсодержащих лигандов. Так, в случае Cu-электрода, добавление МЧФ в соотношении Ni : P = 1.0 : 1.0 происходит смещение потенциала пика С₁ на 30 мВ, а в случае Pt- и Au-электродов на 120 мВ (табл. 3). Такое поведение может быть связано с присутствием атома галогена (бромид-аниона) в координационной сфере никеля, что облегчает координацию атома фосфора к металлическому центру. Следует отметить, что в данном случае также наблюдается небольшое смещение потенциала анодного пика А₁ в область отрицательных потенциалов. Однако этот эффект

проявляется менее выражено, чем в случае использования соли Ni(BF₄)₂.

Электрохимические характеристики для системы NiBr₂/МЧФ приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе полученных методом ЦВА экспериментальных данных можно заключить, что электрохимическое восстановление ионов никеля(II) в присутствии МЧФ приводит к стабилизации восстановленных форм никеля в гомогенном состоянии и предотвращает процесс электрохимического осаждения восстановленных форм и образования нерастворимых ассоциатов и металлического никеля.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования и исследование монокристаллов черного фосфора выполнены в лаборатории дифракционных методов исследования коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук” (ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН и гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4078.2022.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, vol. 306, p. 666.
- Jariwala, D., Sangwan, V.K., Lauhon, L.J., Marks, T.J., and Hersam, M.C., Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 1102.
- Li, L.H. and Chen, Y., Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 2594.
- Balendhran, S., Walia, S., Nili, H., Sriram, S., and Bhaskaran, M., Graphene Analogues: Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene, *Small*, 2015, vol. 11, p. 633.
- Peruzzini, M., Bini, R., Bolognesi, M., Caporali, M., Ceppatelli, M., Cicogna, F., Coiai, S., Heun, S., Ienco, A., Benito, I.I., et al., A Perspective on Recent Advances in Phosphorene Functionalization and Its Applications in Devices, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 2019, p. 1476.
- Dhanabalan, S.C., Ponraj, J.S., Guo, Z., Li, S., Bao, Q., and Zhang, H., Emerging Trends in Phosphorene Fabrication towards Next Generation Devices, *Adv. Sci.*, 2017, vol. 4, p. 1600305.
- Chowdhury, C. and Datta, A., Exotic Physics and Chemistry of Two-Dimensional Phosphorus: Phosphorene, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, p. 2909.
- Woomer, A.H., Farnsworth, T.W., Hu, J., Wells, R.A., Donley, C.L., and Warren, S.C., Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 8869.
- Vishnoi, P., Gupta, U., Pandey, R., and Rao, C.N.R., Stable functionalized phosphorenes with photocatalytic HER activity, *J. Mater. Chem., A*, 2019, vol. 7, p. 6631.
- Prasannachandran, R., Vineesh, T.V., Anil, A., Krishna, B.M., and Shaijumon, M.M., Functionalized Phosphorene Quantum Dots as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction, *ACS Nano*, 2018, vol. 12, p. 11511.
- Wang, H., Yang, X., Shao, W., Chen, S., Xie, J., Zhang, X., Wang, J., and Xie, Y., Ultrathin Black Phosphorus Nanosheets for Efficient Singlet Oxygen Generation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 11376.
- Zhao, Y., Wang, H., Huang, H., Xiao, Q., Xu, Y., Guo, Z., Xie, H., Shao, J., Sun, Z., Han, W., et al., Surface Coordination of Black Phosphorus for Robust Air and Water Stability, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, vol. 55, p. 5003.
- Wu, L., Wang, J., Lu, J., Liu, D., Yang, N., Huang, H., Chu, P.K., and Yu, X.-F., Black Phosphorus: Lanthanide-Coordinated Black Phosphorus, *Small*, 2018, vol. 14, p. 1870134.
- Lin, Y., Pan, Y., and Zhang, J., In-situ grown of Ni₂P nanoparticles on 2D black phosphorus as a novel hybrid catalyst for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 7951.
- Gafurov, Z.N., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., The role of organonickel reagents in organophosphorus chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 438, p. 213889.
- Yakhvarov, D.G., Gorbachuk, E.V., and Sinyashin, O.G., Electrode reactions of elemental (white) phosphorus and phosphane PH₃, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 2013, p. 4709.
- Xiao, P., Chen, W., and Wang, X., A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1500985.
- Armarego, W.L.F., *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, 2017, p. 1198.
- Nilges, T., Kersting, M., and Pfeifer, T., A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals, *J. Solid State Chem.*, 2008, vol. 181, p. 1707.
- Kang, J., Wood, J.D., Wells, S.A., Lee, J.-H., Liu, X., Chen, K.-S., and Hersam, M.C., Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 3596.
- Lee, S., Yang, F., Suh, J., Yang, S., Lee, Y., Li, G., Sung Choe, H., Suslu, A., Chen, Y., Ko, C., et al., Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 K, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, p. 1.
- Lange, S., Schmidt, P., and Nilges, T., Au₃SnP₇@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus, *Inorg. Chem.*, 2007, vol. 46, p. 4028.
- Хуснуриялова, А.Ф., Сухов, А.В., Бекмухамедов, Г.Э., Яхваров, Д.Г. Электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии 2,2'-бипиридила. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 317. [Khusnuriyalova, A.F., Sukhov, A.V., Bekmukhamedov, G.E., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical Properties of Cobalt(II), Nickel(II) and Iron(II) Ions in the Presence of 2,2'-Bipyridine, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 293.]
- Khusnuriyalova, A.F., Petr, A., Gubaidullin, A.T., Sukhov, A.V., Morozov, V.I., Büchner, B., Kataev, V., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 324.