

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 10, 2021

**Специальный выпуск на основе докладов
на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионки твердого тела”
(Черноголовка, 30 ноября–07 декабря 2020 г.). Часть 4**

Исследование реакции выделения водорода на сплавах системы $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$ методом импедансной спектроскопии	
<i>А. А. Миронова, Н. А. Медведева, В. И. Кичигин, Н. Е. Скрябина, Д. Фрушар</i>	579
Композитный электрод полианилин– MnO_2 для электрохимического суперконденсатора	
<i>В. В. Абаляева, О. Н. Ефимов, Н. Н. Дремова, Е. Н. Кабачков</i>	587
Кислород-ионный и протонный транспорт в Sc-допированном слоистом перовските BaLaInO_4	
<i>Н. А. Тарасова, А. О. Галишева, И. Е. Анимица, Е. Л. Лебедева</i>	600
Ионная проводимость композиционных твердых электролитов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	
<i>А. С. Улихин, Н. Ф. Уваров</i>	608
Микротрубчатые мембраны для селективного получения кислорода и водорода	
<i>И. В. Ковалев, И. А. Мальбахова, А. М. Воробьев, Т. А. Борисенко, М. П. Попов, А. А. Матвиенко, А. И. Титков, А. П. Немудрый</i>	613
Полимерный слой переменного сопротивления для защиты литий-ионного аккумулятора от перезаряда	
<i>Е. В. Белецкий, А. Ю. Кальнин, Д. А. Лукьянов, М. А. Каменский, Д. В. Анищенко, О. В. Левин</i>	623
Транспортные свойства композитов LiClO_4 –наноалмазы	
<i>Д. В. Алексеев, Ю. Г. Матейшина, Н. Ф. Уваров</i>	633

УДК 541.138.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

© 2021 г. А. А. Миронова^{а, *}, Н. А. Медведева^{а, **}, В. И. Кичигин^а, Н. Е. Скрябина^а, Д. Фрушар^б

^аПермский национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

^бИнститут Л. Нееля, Гренобль, Франция

*e-mail: milissochka@mail.ru

**e-mail: nata-kladova@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Изучено поведение интерметаллической системы $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$ в реакции выделения водорода в 1 М КОН методами поляризационных измерений и импедансной спектроскопии. Получены катодные поляризационные кривые и спектры импеданса в диапазоне потенциалов, соответствующих линейной области зависимости $\lg i-E$. Установлено, что для всех исследуемых сплавов характерно наличие двух линейных участков на катодных поляризационных кривых. Два участка зависимости от потенциала прослеживаются и в других электрохимических параметрах системы. Импедансная спектроскопия позволила установить, что на поверхности исследуемых сплавов отсутствует плотная оксидная пленка. Для анализа полученных спектров импеданса выбраны три эквивалентные электрические схемы, используемые при описании электрохимического выделения водорода, и рассчитаны параметры фарадеевского импеданса. Сделаны предположения о протекании реакции выделения водорода согласно механизму Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы адсорбции Тёмкина.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, титановые сплавы, ванадий, фаза Лавеса, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021080089

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и поиск эффективных материалов для сорбции и электрохимического выделения водорода является одной из важнейших задач электрохимии. В последние десятилетия особый интерес привлекают исследования различных интерметаллических систем, обладающих значительной водородной емкостью и демонстрирующих высокую электрохимическую активность в реакции выделения водорода (РВВ) [1, 2]. Изучение подобных систем привело к обнаружению структурного типа, обладающего определенным соотношением атомных радиусов – так называемых фаз Лавеса. Данные фазы относятся к многочисленному классу интерметаллических соединений, обладающих стехиометрическим составом AB_2 . Сплавы на основе фаз Лавеса продолжительное время рассматриваются в каче-

стве перспективных материалов для металлгидридного хранения водорода. Так, о поглощении водорода сплавами со структурой фазы AB_2 сообщалось в работах [3, 4] (ZrFe_2 , ZrCo_2), [5, 6] (TiCr_2) и т.д. Однако для них установлены достаточно жесткие условия сорбции/десорбции (высокие температуры и давления) водорода, что существенно ограничивает возможности их применения [6].

Особое внимание привлекают интерметаллические системы Ti–V–Cr (особая группа сплавов, которая в англоязычной литературе получила название bcc -сплавы), способные не только поглощать большое количество водорода со значительной скоростью сорбции/десорбции при умеренных температурах и давлениях, но и обладающие высокой активностью в РВВ [7–10], что указывает на возможность их использования в качестве электродных материалов и для металлгидридного хранения водорода. Варьируя соотношение компонентов в этой системе и добавляя такие элементы, как никель, медь и цирконий, можно

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 30.11–07.12.2020.

повысить электрохимическую активность, в том числе улучшить их сорбционную способность к электролитическому водороду [11, 12].

В данной работе исследовали эффект увеличения концентрации ванадия от 20 до 80 ат. % с шагом в 20 ат. % на изменение электрохимических свойств композиции $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$. Классическим методом изучения материалов, предназначенных для хранения водорода, является построение диаграмм “давление—состав—температура” в процессе газофазного взаимодействия водорода с материалами [11, 13]. К достоинствам этого метода можно отнести возможность оценить максимально возможное содержание водорода (при определенной температуре и давлении), определить стабильность гидрида и, при сложном составе сплава, увидеть комплементарные гидридные превращения. Электрохимические методы исследования не являются альтернативой при изучении свойств гидридообразующих материалов, но существенно их дополняют. Например, они позволяют реализовать процесс взаимодействия с водородом при комнатной температуре и оценить сплав как потенциальный электродный материал для РВВ. Кроме того, электрохимические методы позволяют объективно учесть состояние поверхности материала и ее влияние на сорбционные и кинетические характеристики сплава к водороду [14]. Одним из наиболее эффективных способов определения кинетических характеристик и механизма электрохимического процесса является изучение зависимости спектров импеданса от электродного потенциала [15]. Данный метод позволяет оценить не только кинетику отдельных стадий происходящей электрохимической реакции, но также установить дефектность структуры электродного материала, присутствие оксидной пленки на поверхности, протекание абсорбционных процессов и т.д. [15]. Целью настоящей работы стало установление параметров протекания реакции выделения водорода на сплавах $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$ с увеличением концентрации ванадия от 20 до 80 ат. % методом импедансной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследования служила интерметаллическая система $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$, где значение x варьировали в диапазоне 20–80 ат. % с шагом 20 ат. % (соответственно образцы обозначены в работе V20, V40, V60, V80). Сплавы, изготовленные в лаборатории CRETA (Центр национальных научных исследований, Гренобль, Франция), получены из исходных компонентов чистотой ~99.99%, методом высокочастотного нагрева в охлаждаемой изложнице в атмосфере аргона.

Электрохимические исследования, представленные в работе, осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 в 1 М КОН. Рабочий раствор электролита (1 М КОН) готовили из деионизованной воды (Milli-Q, удельное сопротивление 18.2 МОм см, содержание окисляемого углерода 3–5 мкг/л) и гранулированного КОН марки “х. ч.”. Рабочими электродами являлись исследуемые композиции, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Потенциалы электродов в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Диапазон потенциалов регистрации импеданса соответствовал прямолинейному участку катодной поляризационной кривой (–1.21...–1.53 В) с шагом смещения потенциала 30 мВ в катодную сторону. Регистрацию спектров импеданса осуществляли при помощи универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований фирмы Solartron Analytical, модель 1280С в диапазоне частот 20 кГц–0.01 Гц (10 точек на декаду) в термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Электролит перед испытанием деаэрировали аргоном в течение часа. Для анализа полученных спектров использовали программное обеспечение ZView-2 (Scribner Associates, Inc).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры импеданса регистрировали в диапазоне потенциалов, отвечающих уравнению Тафеля. Графики зависимости логарифма плотности тока от потенциала, полученные в потенциостатическом режиме, представлены на рис. 1. Установлено наличие двух линейных участков зависимости $\lg i - E$: –1.21...–1.33 и –1.39...–1.53 В.

Рассчитанные коэффициенты уравнения Тафеля приведены в табл. 1. Для всех образцов, за исключением второго линейного участка V80 (в области потенциалов –1.39...–1.53 В), значения угловых коэффициентов b_k находятся в диапазоне 0.09–0.14 В, при переходе ко второму участку наклон возрастает. Такие значения b_k , согласно литературным данным [16, 17], близки к значениям для металлов платиновой группы в щелочной среде. Так, для платины в щелочном растворе значение углового коэффициента равно 0.10 В, для палладия 0.13 В [18]. Полученные результаты поляризационных измерений не позволяют однозначно судить о механизме или лимитирующей стадии процесса.

Величина коэффициента a_k , связанного с величиной перенапряжения выделения водорода ($\eta = a_k$ при $\lg i = 0$, согласно уравнению Тафеля), для исследуемой системы лежит в диапазоне 0.7–0.9 В. Перенапряжение в начале исследуемого участка потенциалов выше 0.4 В. Это существен-

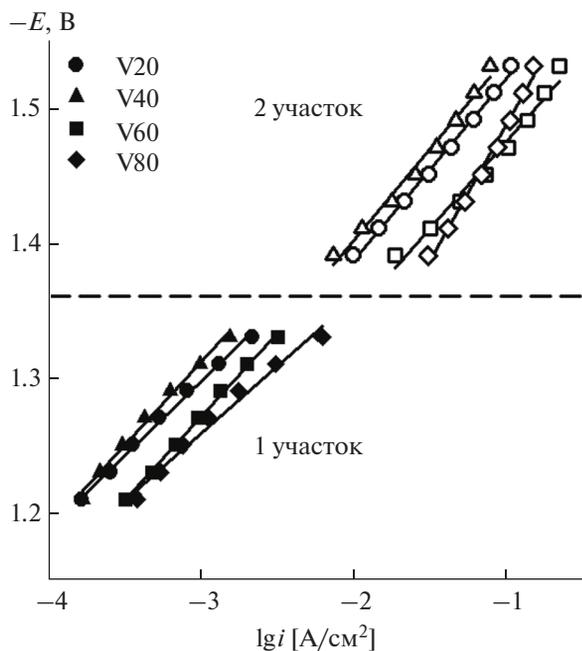


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые образцов сплавов $(TiCr_{1.8})_xV_{100-x}$ при 298 К в 1 М КОН (1-й участок – сплошная заливка; 2-й участок – без заливки).

но превышает значения для металлов платиновой группы, что указывает на затруднение электрохимического процесса и снижение эффективности данного электродного материала [19].

На рис. 2 представлены годографы импеданса, которые для всех исследованных сплавов имеют одну емкостную дугу, близкую к полуокружности с несколько смещенным ниже оси абсцисс центром. Из представленных графиков видно, что увеличение содержания ванадия в сплаве приводит к определенной закономерности, за исключением сплава, содержащего 20 ат. % ванадия, – последовательному и существенному снижению полного сопротивления, и, следовательно, положительно влияет на электрохимическое выделение водорода. Причина, по которой величина полного сопротивления образца сплава V20 не подчиняется общей закономерности, связана, на наш взгляд, со структурно-фазовыми особенностями этого сплава [9]. Ранее, нами было показано [20], что в отличие от образцов сплавов с большим, чем 20 ат. % ванадия, существуют две особенности в микроструктуре сплавов: наличие незначительного количества фазы $TiCr_2$ и отсутствие гомогенного распределения компонентов сплава, и, по мнению авторов [21], именно вторая особенность оказывает преимущественное влияние на взаимодействие сплава с водородом.

Непосредственно перед анализом спектров импеданса проведена проверка возможного на-

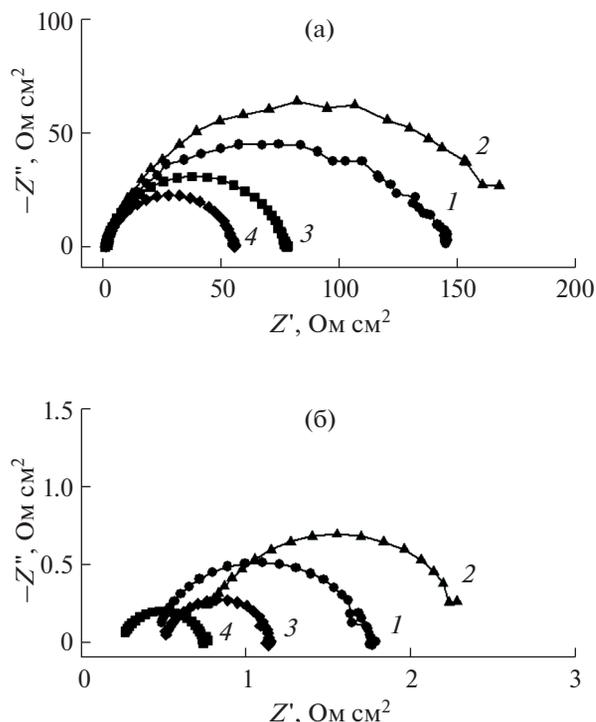


Рис. 2. Спектры импеданса при -1.27 (а) и -1.47 В (б): 1 – V20, 2 – V40, 3 – V60, 4 – V80.

личия оксидных пленок на поверхности исследованных материалов, поскольку в состав сплавов входят легко окисляемые компоненты и, несмотря на использование защитной атмосферы аргона в ходе экспериментов, нельзя полностью исключить окисление рабочей поверхности образцов. Присутствие оксидов может оказать влияние на результаты обработки спектров и должно быть учтено при подборе эквивалентной электрической схемы (ЭЭС). Нами использован метод построения кривых дифференциальной емкости.

Значение дифференциальной емкости рассчитывали согласно уравнению [22]:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''}, \quad (1)$$

Таблица 1. Параметры катодного процесса для образцов сплавов $(TiCr_{1.8})_xV_{100-x}$

Образец	1-й участок		2-й участок	
	a_k , В	b_k , В	a_k , В	b_k , В
V20	0.805	0.109	0.838	0.134
V40	0.864	0.123	0.856	0.136
V60	0.825	0.123	0.787	0.129
V80	0.741	0.099	0.872	0.201

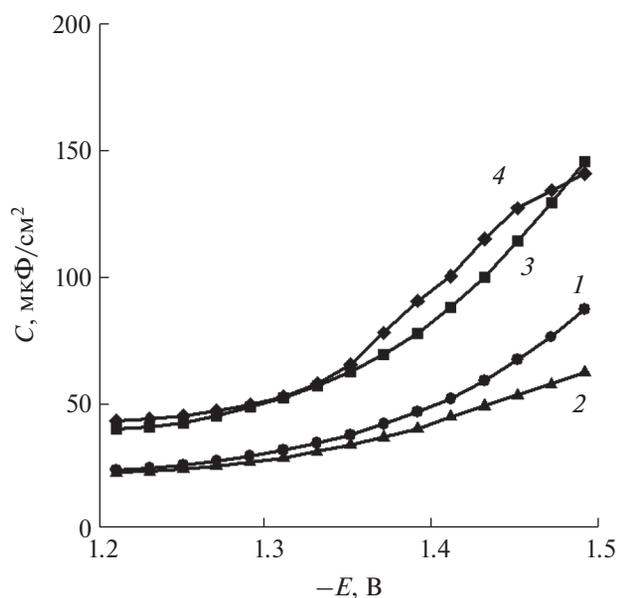


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости при $f = 10$ кГц для образцов сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$: 1 – V20, 2 – V40, 3 – V60, 4 – V80.

где Z'' – мнимая составляющая импеданса, $\omega = 2\pi f$, f – частота (10 кГц). На рис. 3 приведены графики для исследуемых сплавов.

Согласно литературным данным, низкие значения емкости (ниже 20 мкФ/см^2 для твердых электродов [22]) могут быть обусловлены наличием оксидной пленки на электроде, которая полностью не восстанавливается при невысокой катодной поляризации [23]. Из данных, представленных на рис. 3, следует, что значения дифференциальной емкости для всех исследуемых сплавов превышают величину 20 мкФ/см^2 , что, вероятно, указывает на отсутствие плотных оксидных пленок на поверхности во всем исследуемом диапазоне потенциалов.

Три классические эквивалентные электрические схемы, используемые для исследования РВВ на различных материалах (рис. 4), выбраны для анализа полученных спектров импеданса. Схема А описывает двухстадийную РВВ с адсорбцией промежуточного вещества при отсутствии влияния стадии массопереноса и допущении о малой степени заполнения поверхности адсорбированным молекулярным водородом [15]. В данную ЭЭС входят такие элементы, как сопротивление раствора (R_s , Ом см^2), сопротивления электрохимического процесса (R_1 и R_2 , Ом см^2), которые зависят от кинетических параметров обеих стадий реакции выделения водорода, емкость электрохимического процесса (C_2 , мкФ/см 2) и емкость двойного электрического слоя (C_{dl} , мкФ/см 2).

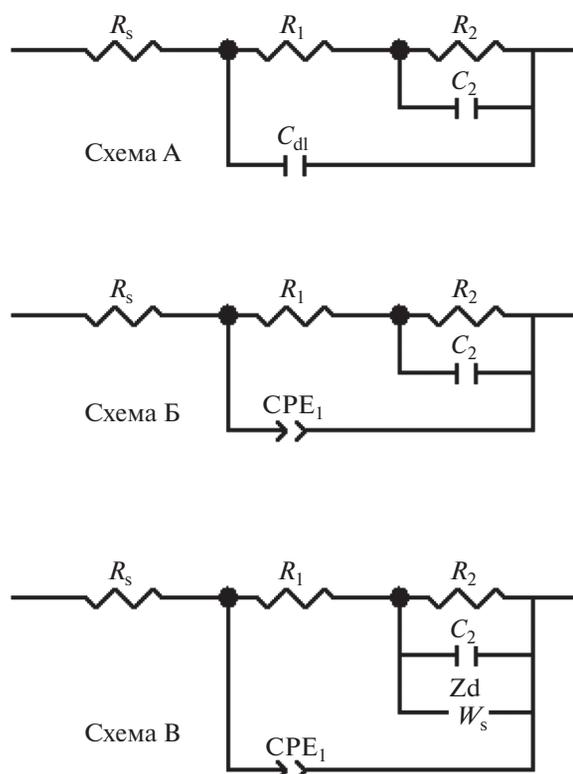


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для РВВ [23–25].

Схема А была использована для моделирования спектров импеданса, однако полученные результаты показали низкую сходимость экспериментальных и расчетных спектров. Значение приведенной суммы квадратичных отклонений χ^2 для расчетов в ZView2 по схеме А лежали в диапазоне $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-2}$. Схема А характеризуется двумя нераспределенными временными константами $R_1 C_{dl}$ и $R_2 C_2$ и не может с достаточной точностью описать экспериментальный спектр импеданса, если он включает распределенную временную константу.

В схему Б введен элемент постоянной фазы (CPE_1), который позволяет описать двойной электрический слой на неоднородных поверхностях. Схема показала достаточно высокое соответствие теоретической модели экспериментально полученным данным. Значения приведенной суммы квадратичных отклонений χ^2 для схемы Б составляли $9 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$, ошибки определения величин всех параметров эквивалентной схемы, как правило, не превышали 10%. В качестве примера, на рис. 5 и 6 приведены результаты моделирования для сплава V20 по схеме А и Б. Представленные на рис. 6 результаты хорошо согласуются с заключением о необходимости принять во

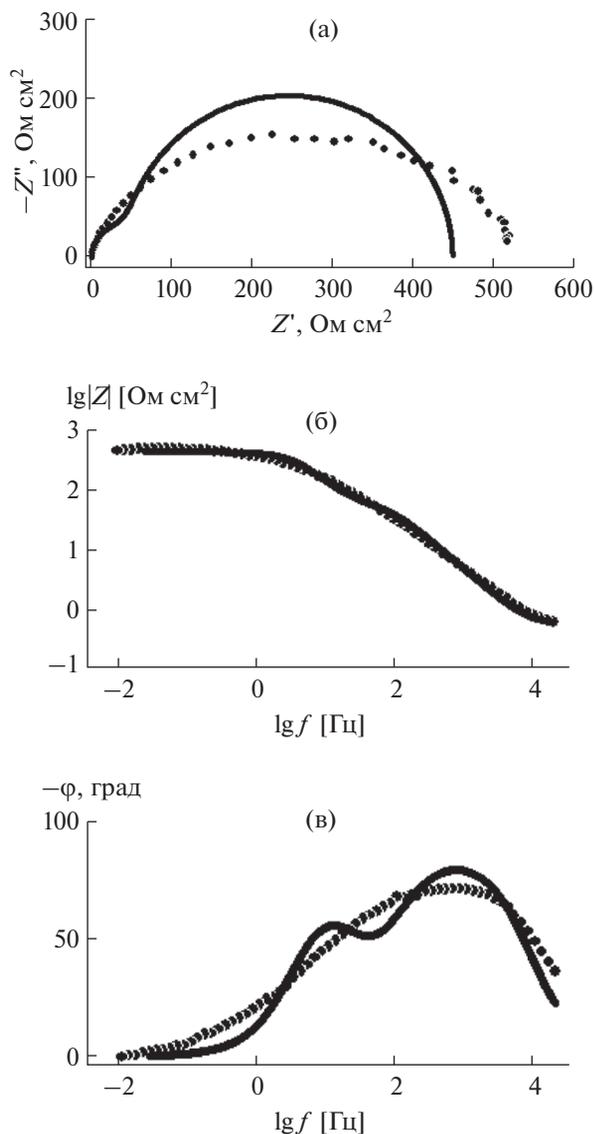


Рис. 5. График Найквиста и Боде для V20 при -1.21 В : точки – экспериментальные данные, сплошная линия – моделирование по схеме А.

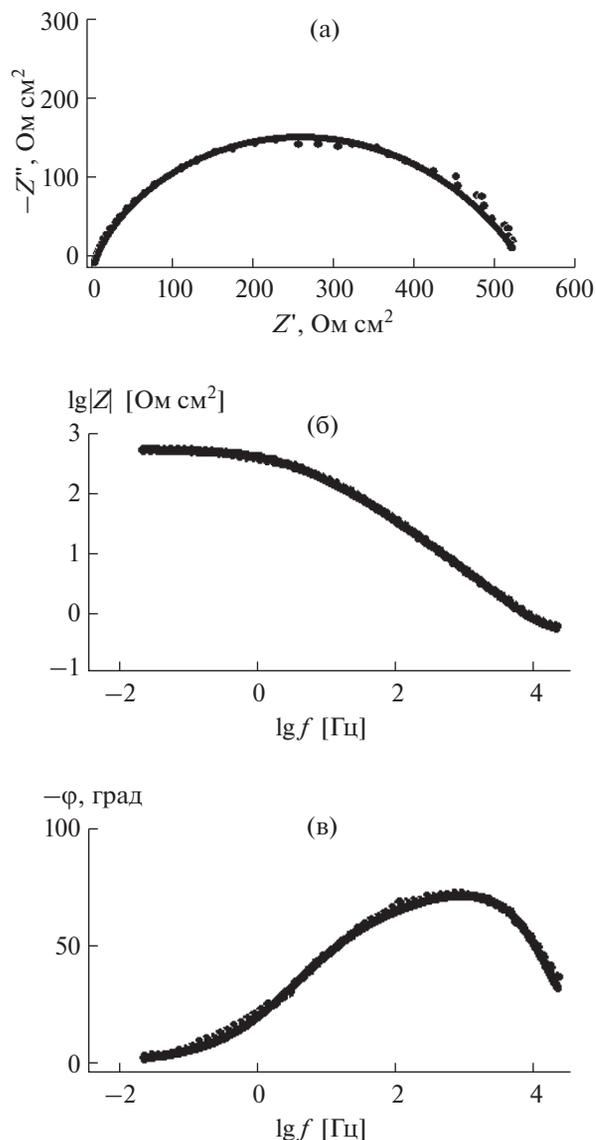


Рис. 6. График Найквиста и Боде для V20 при -1.21 В : точки – экспериментальные данные, сплошная линия – моделирование по схеме Б.

внимание факт структурной неоднородности сплава V20, сделанным выше.

На основании полученных данных рассчитаны зависимости элементов фарадеевского импеданса (R_1 , R_2 , C_2) от потенциала электрода. На рис. 7 показаны графики зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$) от E для образца V20. На приведенных зависимостях хорошо видно наличие двух прямолинейных участков, соответствующих участкам на катодных поляризационных кривых (КПК). Такая закономерность наблюдается для всех образцов системы: первый участок лежит в диапазоне потенциалов $-1.21 \dots -1.33 \text{ В}$, второй $-1.39 \dots -1.53 \text{ В}$. В табл. 2 также приведены теоретические значения наклонов $d \lg X / dE$ с учетом предполагаемого ме-

ханизма РВВ и изотермы адсорбции водорода (Ленгюра (энергетически однородная поверхность) и Тёмкина (энергетически неоднородная поверхность)).

Для простоты расчетов предполагали равенство коэффициентов переноса $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$ реакций Фольмера и Гейровского. Возможная реализация механизма Фольмера–Гейровского обусловлена несколькими факторами:

1. Значительные перенапряжения выделения водорода, выше 0.4 В .
2. Тафельский наклон b_k , близкий к 0.12 В .

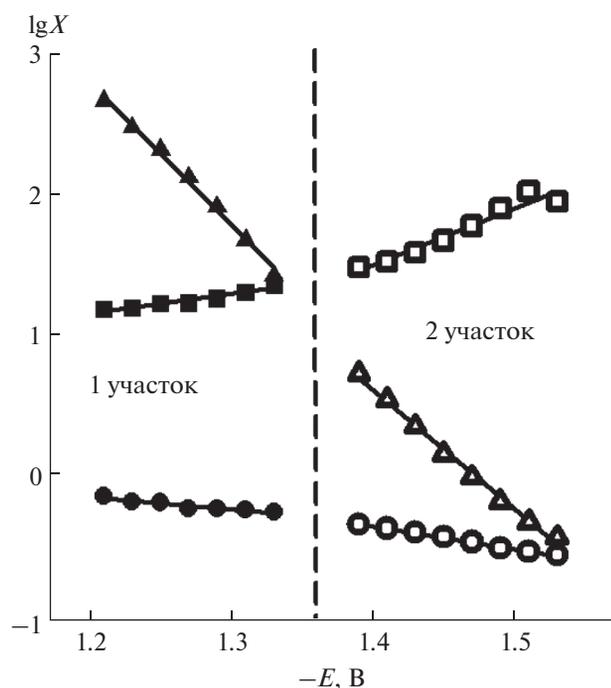


Рис. 7. Зависимость $\lg X$ ($X = R_1$ – круг, R_2 – треугольник, C_2 – квадрат) от потенциала для сплава V20 (1-й участок – сплошная заливка; 2-й участок – без заливки).

3. Сравнительно малый наклон зависимости $\lg R_2$ – E при высоких перенапряжениях ($d\lg R_2/dE \leq 14 \text{ В}^{-1}$).

Из представленных данных (табл. 2) видно значительное отклонение параметров $d\lg X/dE$ от теоретически рассчитанных величин (особенно для изотермы Ленгмюра), что может быть обусловлено недостаточным соответствием ЭЭС происходящим процессам. Одна из причин этого может быть связана с особенностью поверхности, наличием абсорбции выделяемого водорода, образованием гидридов и другими процессами. Из табл. 2 видно слабую зависимость параметров R_1 и

C_2 от потенциала, что может объясняться протеканием РВВ, в большей степени при выполнении изотермы Тёмкина [26]. Для сплава V60 наклон $d\lg R_1/dE$ отрицателен, но величина наклона очень мала и практически соответствует теоретическому значению 0 для изотермы Тёмкина.

Значение емкости C_2 в случае изотермы Тёмкина имеет теоретическое выражение:

$$C_2 = q_1 F / (fRT), \quad (2)$$

где q_1 – заряд, необходимый для формирования монослоя адсорбированного водорода, f – фактор неоднородности поверхности.

При $q_1 = 200 \text{ мкКл/см}^2$ (значение, близкое к q_1 для платины), даже при сравнительно высоком значении $f = 20$ расчетное значение C_2 составит 390 мкФ/см^2 , что значительно больше среднего значения C_2 в области слабой зависимости от потенциала (около 20 мкФ/см^2 , рис. 7). Поэтому, чтобы получить согласие с экспериментальными C_2 , кроме значительной величины f (сильная энергетическая неоднородность поверхности сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$) следует предположить меньшую величину q_1 . Величина $q_1 < 200 \text{ мкКл/см}^2$ отмечалась в литературе для щелочных растворов, малые q_1 означают, что не вся поверхность активна по отношению к адсорбции водорода [27].

Важным фактором, влияющим на зависимость параметров ЭЭС от потенциала, является абсорбция атомарного водорода электродным материалами [28]. Данный факт обсуждался во многих исследованиях [29, 30]. Процесс поглощения водорода часто протекает с диффузионным контролем, и для описания спектров в схему вводится элемент Варбурга параллельно сопротивлению R_2 (схема В), которая позволяет описать процесс выделения водорода с учетом проникновения водорода в электродный материал [15]. Однако это не привело к заметному улучшению точности аппроксимации экспериментальных спектров (несмотря на большее число параметров по сравне-

Таблица 2. Величины наклонов $d\lg X/dE$ (В^{-1}) для образцов системы $(\text{TiCr}_{1.8})_x\text{V}_{100-x}$ по схеме Б

Образец	1-й участок			2-й участок		
	$d\lg R_1/dE$	$d\lg R_2/dE$	$d\lg C_2/dE$	$d\lg R_1/dE$	$d\lg R_2/dE$	$d\lg C_2/dE$
V20	0.75	10.25	-1.72	1.64	9.27	-3.31
V40	0.62	9.44	-0.76	2.76	9.02	-3.81
V60	-0.25	9.55	-0.49	2.70	10.78	-8.14
V80	1.83	11.99	-2.81	1.99	4.72	-3.46
Теор. значения при изотерме Ленгмюра	8.47	25.40	-16.93	8.47	25.40	-16.93
Теор. значения при изотерме Тёмкина	0	16.93	0	0	16.93	0

Таблица 3. Величины наклонов $d \lg X/dE$ (V^{-1}) для образцов системы $(TiCr_{1.8})_xV_{100-x}$ по схеме В

Образец	1-й участок			2-й участок		
	$d \lg R_1/dE$	$d \lg R_2/dE$	$d \lg C_2/dE$	$d \lg R_1/dE$	$d \lg R_2/dE$	$d \lg C_2/dE$
V20	1.63	11.11	-3.56	0.59	7.99	-3.71
V40	1.32	10.37	-3.04	0.55	6.26	-1.98
V60	0.64	10.09	-1.56	1.8	8.50	-3.38
V80	1.64	14.92	-2.22	0.43	5.72	-2.53

нию со схемой Б) и к существенному изменению наклонов $d \lg X/dE$ (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования методами поляризационных измерений и импедансной спектроскопии системы сплавов $(TiCr_{1.8})_xV_{100-x}$ в реакции выделения водорода в 1 М КОН (защитная атмосфера аргона) показали, что для всех исследуемых сплавов на катодных поляризационных кривых характерно наличие двух линейных участков зависимости плотности тока от потенциала. Установлено значительное перенапряжение выделения водорода, выше 0.4 В. Угловой коэффициент уравнения Тафеля b_k близок к 0.12 В.

Анализ спектров импеданса показал снижение величины полного сопротивления электрохимического процесса с увеличением содержания ванадия в сплаве, за исключением V20, для которого преимущественное влияние оказывает неоднородность структуры. Определено, что реакция выделения водорода на исследуемых материалах протекает по механизму Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы адсорбции Тёмкина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Anik, M., Akay, I., Ozdemir, G., and Baksan, B., Electrochemical hydrogen storage performance of Mg–Ti–Zr–Ni alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, p. 9765.
- Balcerzak, M., Structure and hydrogen storage properties of mechanically alloyed Ti–V alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 37, p. 23698.
- Pebler, A. and Gulbransen, E.A., Thermochemical and structural aspects of the reaction of hydrogen with alloys and intermetallic compounds of zirconium, *Electrochem. Technol.*, 1966, vol. 4, p. 211.
- Shaltiel, A.D., Jacob, I., and Davidov, D., Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ laves-phase pseudobinary compounds, *J. Less Common Met.*, 1977, vol. 53, no. 1, p. 117.
- Johnson, J.R. and Reilly, J.J., Reaction of hydrogen with the low-temperature form (C15) of titanium–chromium (TiCr₂), *Inorganic Chemistry*, 1978, vol. 17, no. 11, p. 3103.
- Johnson, J.R., Reaction of hydrogen with the high temperature (C14) form of TiCr₂, *J. Less Common Met.*, 1980, vol. 73, no. 2, p. 345.
- Skryabina, N.E. et al, Correlation between the Hydrogen Absorption Properties and the Vanadium Concentration of Ti–V–Cr Based Alloy, *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 257, p. 165.
- Tamura, T., Kazumi, T., Kamegawa, A., Takamura H., and Okada, M., Protium absorption properties and protide formations of Ti–Cr–V alloys, *J. Alloys. Compd.*, 2003, vol. 356, p. 505.
- Cho, S.-W., Han, Ch.-S., Park, Ch.-N., and Akiba, E., The hydrogen storage characteristics of Ti–Cr–V alloys, *J. Alloys and Comp.*, 1999, vol. 288, p. 294.
- Huang, T., Wu, Z., Xia, B., and Huang, T., Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV-based hydrogen storage alloys, *Mater. Chem. and Phys.*, 2005, vol. 93, p. 544.
- Akiba, E. and Iba, H., Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution, *Intermetallics*, 1998, vol. 6, p. 461.
- Iba, H. and Akiba, E., Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys, *J. Alloys Comp.*, 1997, vol. 253–254, p. 21.
- Seo, C., Kim, J., Lee, P.S., and Lee, J., Hydrogen storage properties of vanadium-based b.c.c. solid solution metal hydrides, *J. Alloys Comp.*, 2003, vol. 348, p. 252.
- Вигдорович, В.И., Цыганкова, Л.Е., Зарапина, И.В., Шель, Н.В., Матвеева, М.В. Некоторые вопросы реакции выделения водорода и его диффузии через стальную мембрану. *Изв. вузов. Хим. хим. технологии*. 2006. Т. 49. № 11. С. 86. [Vigdorovich, V.I., Tsygankova, L.E., Zarapina, I.V., Shel, N.V., and Matveyeva, M.V., Some questions of the reaction of hydrogen evolution and its diffusion through a steel membrane, *News of Higher Schools. Chem. and Chem. Technology*, 2006, vol. 49, no. 11, p. 86.]
- Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, N.Y.: Springer Science + Business Media, 2014. 367 p.
- Кулешов, В.Н., Коровин, Н.В., Кулешов, Н.В., Удрис, Е.Я., Бахин, А.Н. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. № 2. С. 51. [Kuleshov, V.N., Korovin, N.V., Kuleshov, N.V., Udris, E.Ya., and Bakhin, A.N., Development of new electrocatalysts for low-temperature electrolysis of water, *Electrochem. Energetika* (in Russian), 2012, vol. 12, no. 2, p. 51.]

17. Антропов, Л.И. *Теоретическая электрохимия*, М.: Высш. школа, 1975. 568 с. [Antropov, L.I., *Theoretical electrochemistry* (in Russian), Moscow: High school, 1975. 560 p.]
18. Wilhelmsen, W. and Grande, A.P., Electrochemical and SIMS studies of cathodically formed hydride layers on titanium, *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, no. 11–12, p. 1913.
19. Якименко, Л.М., Модылевская, И.Д., Ткачек, З.А. *Электролиз воды*, М.: Химия, 1970. 264 с. [Yakimenko, L.M., Modylevskaya, I.D., and Tkachek, Z.A., *Electrolysis of water* (in Russian), Moscow: Chemistry, 1970. 264 p.]
20. Габов, А.Л., Медведева, Н.А., Скрябина, Н.Е., Фрушар, Д. Сорбционная способность сплавов системы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в условиях электролитического насыщения водородом. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. Т. 22. С. 509. [Gabov, A.L., Medvedeva, N.A., Skryabina, N.E., and Fruchart, D., Sorption capacity of alloys of the $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ system under conditions of electrolytic saturation with hydrogen, *Chemistry for sustainable development*, 2014, vol. 22, p. 509.
21. Arashima, H., Takahashi, F., Ebisawa, T., Itoh, H., and Kabutomori T., Correlation between hydrogen absorption properties and homogeneity of Ti–Cr–V alloys, *J. Alloys Comp.*, 2003, vols. 356–357, p. 405.
22. Кичигин, В.И., Шеин, А.Б., Шамсутдинов, А.Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. № 3. С. 326. [Kichigin, V.I., Shein, A.B., and Shamsutdinov, A.Sh., Kinetics of cathodic hydrogen evolution on iron monosilicide in acidic and alkaline media, *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2016, vol. 18, no. 3, p. 326.]
23. Кичигин, В.И., Шеин, А.Б., Шамсутдинов, А.Ш. Кинетика реакции выделения водорода на моносилициде никеля в кислом и щелочном растворах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19. № 2. С. 222. [Kichigin, V.I., Shein, A.B., and Shamsutdinov, A.Sh., Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel monosilicide in acidic and alkaline solutions, *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2017, vol. 19, no. 2, p. 222.]
24. Lim, C. and Pyun, S.I., Theoretical approach to faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode, *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, no. 18, p. 2645.
25. Harrington, D.A. and Conway, B.E., AC Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta*, 1987, vol. 32, no. 12, p. 1703.
26. Kichigin, V.I. and Shein, A.B., Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 138, p. 325.
27. Martin, M.H. and Lasia, A., Hydrogen sorption in Pd monolayers in alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5292.
28. Kichigin, V.I. and Shein, A.B., Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, p. 233.
29. Lasia, A., On the mechanism of the hydrogen absorption reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 593, nos. 1–2, p. 159.
30. Łosiewicz, B., Birry, L., and Lasia, A., Effect of adsorbed carbon monoxide on the kinetics of hydrogen electroadsorption into palladium, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 611, nos. 1–2, p. 226.

УДК 541.138

КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД ПОЛИАНИЛИН– MnO_2 ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА¹

© 2021 г. В. В. Абалева^а, *, О. Н. Ефимов^а, Н. Н. Дремова^а, Е. Н. Кабачков^а

^аУчреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН
просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: avva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 07.10.2020 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Композитные электроактивные материалы (КЭАМ) полианилина (ПАни) и оксида марганца (MnO_x) были получены путем послойного потенциодинамического осаждения MnO_x из растворов $MnSO_4$ в воде и последующим электросинтезом (ЭС) на поверхности MnO_x полианилина (ПАни) из сульфата анилина в 1 М H_2SO_4 на электроде из нержавеющей стали (НС). КЭАМ продемонстрировали характерные окислительно-восстановительные свойства ПАни в кислом водном растворе. Характеристика КЭАМ методом XPS показала аморфную природу MnO_x в пленках, в которых марганец находился в степени окисления +2, +3 и +4. КЭАМ показали высокие значения удельной емкости C_m до 2000 Ф/г из расчета на вес осажденного ПАни по сравнению с покрытием из чистого ПАни (228Ф/г), измеренной при 1.0 А/г в 1 М H_2SO_4 . КЭАМ, полученные послойно, сохраняли 90–100% своей емкости после 2500 циклов циклирования и 500 циклов зарядки-разрядки, с кулоновской эффективностью 98%.

Ключевые слова: полианилин, композитные электроактивные материалы, электрохимический синтез, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S042485702108003X

1. ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные суперконденсаторы состоят из электроактивных материалов с несколькими степенями окисления. Эти типы конденсаторов в последние годы тщательно исследуются из-за высокой емкости и стабильных энергетических характеристик. Их псевдоемкость зависит от обратимых окислительно-восстановительных переходов электроактивных материалов, таких как проводящие полимеры [1, 2] и переходные металл-оксиды [3, 4] с различными степенями окисления. ПАни является одним из самых перспективных электропроводящих полимеров с потенциалным применением из-за его легкого синтеза, высокой стабильности и хорошей проводимости.

Два основных типа электрохимических конденсаторов могут быть реализованы с использованием различных накопителей заряда: электрические двухслойные конденсаторы, которые используют емкость, возникающую в результате разделения заряда на интерфейс электрод/элек-

тролит и окислительно-восстановительные суперконденсаторы, которые используют псевдоемкость с переносом заряда, возникающую из обратимых фарадеевских реакций, протекающих на поверхности электрода. Активное исследование последней группы потенциальных материалов на основе электроактивный полимер–оксид металла показало перспективность направления. В это исследование было вовлечено большое количество полимеров [5] и оксидов металлов [2, 6]. Оба компонента композита вносят аддитивный вклад в электрохимическую емкость КЭАМ, а оксид Mn, помимо увеличения фарадеевской псевдоемкости, может инициировать электрополимеризацию анилина [7]. Достоинствами MnO_2 также являются его низкая стоимость и высокая теоретическая емкость (около 1370 Ф г^{-1}) [8]. Также MnO_2 обладает более высоким окислительным потенциалом по сравнению с другими оксидами переходных металлов (NiO и Co_3O_4). КЭАМ на основе ПАни и MnO_2 можно синтезировать электрохимическим [9] и химическим [10] путем.

В литературе различные варианты КЭАМ на основе ПАни– MnO_2 были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), ска-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

нирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и так далее. Рентгеноструктурный анализ показал, что базальное расстояние составляло 1.47 нм, что соответствует бензольным кольцам ПАни, расположенным в зигзагообразной конформации и расположенным перпендикулярно неорганическим слоям. Растягивающая вибрация CN (ν CN), которая появилась с ПАни при 1293 см^{-1} , сместилась до 1306 см^{-1} для нанокompозита ПАни- MnO_2 , что указывает на существование взаимодействий между интеркалированными слоями ПАни и оксида марганца [11].

Целью настоящей работы было исследование электрохимических характеристик полученных на электродах из НС электродных материалов на основе ПАни при введении в состав КЭАМ оксидных соединений марганца – доступного и эффективного модификатора с использованием метода послойного размещения компонентов: оксид Mn–полимер и т.д.

Сокращения, принятые в работе:

- ПАни – полианилин, (Ан) анилин,
 КЭАМ – композитные электроактивные материалы,
 НС – электроды из нержавеющей стали,
 АС – анилинсульфат,
 СУ – стеклоуглерод,
 ЭС – электросинтез,
 Электролиты Э1 : $0.5 \times 10^{-3} \text{ М}$ раствор MnSO_4 в дистиллированной воде,
 Э2 – 0.2 М раствор сульфата анилина (АС) в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, Э3 – $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика рабочего электрода

Электрод из нержавеющей стали (НС) марки 12Х18Н10Т (с содержанием хрома, никеля и титана) имел форму круговой пластины $\varnothing = 1 \text{ см}$, толщиной 0.3 мм с отводом для контакта $5 \text{ см} \times 2 \text{ мм}$. До осаждения каждый электрод был отполирован наждачной бумагой средней отделки, отмыт от наждачных частиц, высушен на воздухе и взвешен.

2.2. Электрохимический синтез (ЭС) и исследования ПАни и ПАни с MnO_x на НС

ЭС и электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов $-0.3...+1 \text{ В}$ (относительно Ag/AgCl) в трехкамер-

ной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 20 мл) при комнатной температуре на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина НС указанного размера, вспомогательным электродом служила чистая стеклоуглеродная (СУ) пластина размером $1 \times 5 \text{ см}$. Все композитные материалы выращивались в течение указанного в каждом случае количества циклов потенциодинамического циклирования в указываемом в каждом ЭС интервале потенциалов со скоростью 20 мВ с^{-1} . Слои MnO_x наносились из $0.5 \times 10^{-3} \text{ М}$ раствора MnSO_4 в дистиллированной воде (электролит 1 (Э1)). ЭС ПАни проводился из 0.2 М раствора сульфата анилина (АС) (электролит 2 (Э2)) в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Все исследования проводились в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ (электролит 3 (Э3)).

Электроактивность КЭАМ изучалась в Э3 циклическим вольтамперометрическим сканированием при разных скоростях (мВ с^{-1}) и гальваностатическим разрядом-зарядом.

Удельную электрохимическую емкость ($\Phi/\text{г}$) рассчитывали по формуле $C_m = it/\Delta V$, где i – удельная плотность тока (А/г), рассчитанная на единицу веса композитной пленки на электроде; t – время разряда (с); ΔV – область потенциалов (В), в которой происходит разряд.

2.3. Классификация, ЭС и веса полученных КЭАМ (К1, К2(1), К2(2), К2(3) и К3)

К1 получен в ЭС ПАни на НС из Э2. После ЭС электрод был тщательно промыт дистиллированной водой, высушен и взвешен. Получено 0.01 г ПАни (табл. 1).

К2 состоит из трех слоев: каждый слой образовывали двумя составляющими: сначала наносили MnO_x , потом ПАни. Все три слоя получали по одинаковой методике: первый слой MnO_x наносился на НС из Э1, промывался, сушился, взвешивался, затем на нем проводился ЭС ПАни из Э2, после чего электрод промывался, сушился и взвешивался. Готовый электрод с нанесенным первым слоем (К2(1)) исследовался в Э3 и рассчитывалась его $C_{\text{уд}}$. Электроды со вторым (К2(2)) и третьим (К2(3)) слоями получались нанесением второго и третьего слоев на предыдущие слои по описанной методике. Интервал потенциалов для нанесения MnO_x был $-0.3...+1.0 \text{ В}$, циклированием при $v = 20 \text{ мВ/с}$ в Э1 в течение указанного в каждом случае количества циклов. Далее (после взвешивания полученного слоя)

Таблица 1. Вес нанесенных MnO_x и ПАни для электродов K1, K2(1), K2(2), K2(3), K3 и рассчитанные C_m

Электрод	Слой	MnO _x вес, г	ПАни вес, г	Вес, г КЭАМ, общий	Вес, г MnO _x , общий	Вес, г ПАни, общий	C _m , Ф/г относительно КЭАМ	C _m , Ф/г относительно ПАни
K1			10 × 10 ⁻³					178 (0.2 А/г)
K2(1)	1	1.5 × 10 ⁻⁴	0.5 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	0.5 × 10 ⁻⁴	100 (0.2 А/г)	365 (0.2 А/г)
K2(2)	2	2 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	5.5 × 10 ⁻⁴	3.5 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	256 (0.36 А/г)	948 (0.36 А/г)
K2(3)	3	4 × 10 ⁻⁴	3.5 × 10 ⁻⁴	13 × 10 ⁻⁴	7.5 × 10 ⁻⁴	5.5 × 10 ⁻⁴	592 (0.77 А/г)	2158 (0.77 А/г)
K3		4 × 10 ⁻⁴					320 (0.7 А/г)	1476 (0.7 А/г)

электрод помещался в ячейку с Э2, ПАни наносился на поверхность MnO_x в ЭС циклированием в основном интервале потенциалов $-0.2...+0.75$ В при $v = 20$ мВ/с в течение указанного в каждом случае количества циклов. Электрод K3 был получен нанесением описанным способом MnO_x на K2(3) без последующего ЭС ПАни.

2.4. Физико-химические исследования КЭАМ

Электронномикроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCAEnergy производства OxfordInstruments. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину 1–2 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) высокого разрешения Mn2p, C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (MgK_α-излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (10 эВ для отдельных линий, спектры отдельных линий записывались – с шагом 0.05 эВ).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. ЭС и исследование K1 на электроде из НС

Окисление анилина (Ан) на электроде из НС в Э2 начинается при $E = 0.85$ В. После начала ЭС при указанном потенциале было проведено 3 серии циклирований по 10 циклов каждая в интервале потенциалов $-0.2...+0.8$ В, затем $-0.2...+0.75$ В и последняя серия в интервале $-0.2...+0.7$ В (рис. 1а). Такое снижение анодного потенциала во время ЭС было применено для того, чтобы уменьшить возможность переокисления образующегося полимера. В данном ЭС было получено

10 мг ПАни. Все дальнейшие электрохимические исследования K1 проведены в Э3.

После зарядно-разрядных испытаний (рис. 1б) были рассчитаны значения C_m. Абсолютное значение C_m составляет в измеряемом интервале потенциалов ($-0.2...+0.7$ В) 223–178 Ф/г для плотностей тока от 0.05 до 0.25 А/г. Для данного материала, согласно виду зарядно-разрядных кривых можно сделать вывод о том, что рабочий интервал эффективной работы с кулоновской эффективностью, близкой к 100%, сужается с увеличением плотности тока. На вкладке к рис 1б показана значительная зависимость C_m от плотности тока. Возможно, такое поведение объясняется морфологией полимера, полученного в конкретных условиях. ПАни, выращенный на НС, изначально представляет собой сыпучую смесь крупных гранул (рис. 2а), имеющих форму коротких трубок с достаточно большим диаметров выше 200 нм. После целой серии электрохимических испытаний, которые связаны с допированием-дедопированием ПАни во время циклирования при высоких скоростях, зарядно-разрядных испытаний и т.д. образец визуально кажется менее рассыпчатым, (рис. 2б). На рис. 1в приведены ЦВА образца K1, снятые при разных скоростях циклирования. Итог этого испытания приведен на вкладке к рис. 1в, из которого можно сделать вывод, что прямолинейная зависимость величины тока от корня из скорости циклирования свидетельствует о диффузионных ограничениях материала [7, 12]. Несмотря на внешне кажущуюся (из фото 2а) достаточно рыхлую структуру и доступность электролита для прохождения редокс-процессов в полимере, после определенного цикла работы полимера возможны его изменения. Так на рис. 2б структура ПАни, прошедшего ряд испытаний, имеет менее структурированный вид, местами напоминая гель, а размеры конгломератов, просматриваемых в структуре, достигают 300–350 нм. В процессе 300 циклирований (рис. 1г) в рабочем интервале ПАни электрод K1 потерял около 10% своей электрохимической емкости.

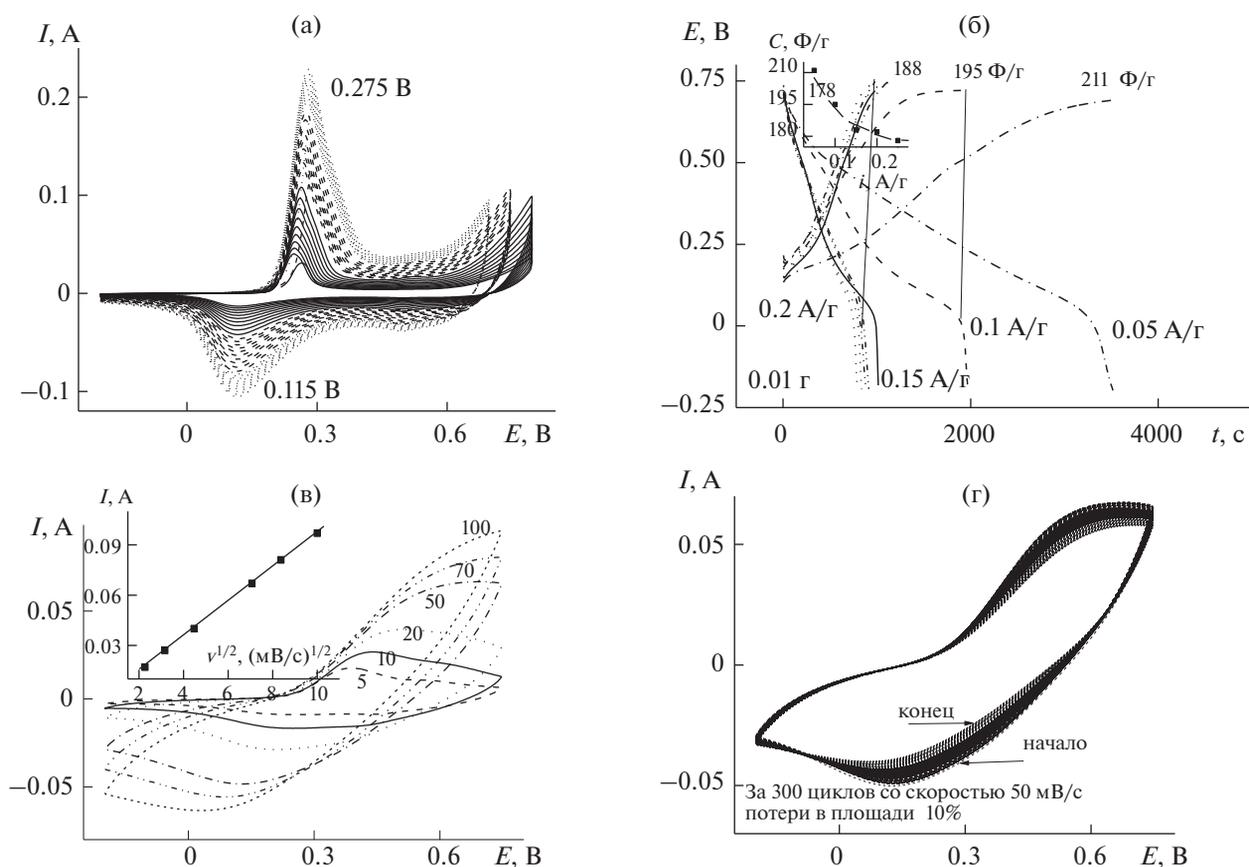


Рис. 1. (а) ЭС К1 из Э2, 20 мВ/с; (б) зарядно-разрядные кривые в Э3 электрода К1 при разных токах разряда (на вкладке зависимость $C_{уд}$ электрода К1 от плотности тока разряда); (в) ЦВА электрода К1 в Э3 при указанных на рисунке скоростях развертки (мВ/с) (на вкладке зависимость анодный ток – корень квадратный от скорости развертки); (г) 3 серии многоциклических ЦВА К1 в Э3, $v = 50$ мВ/с.

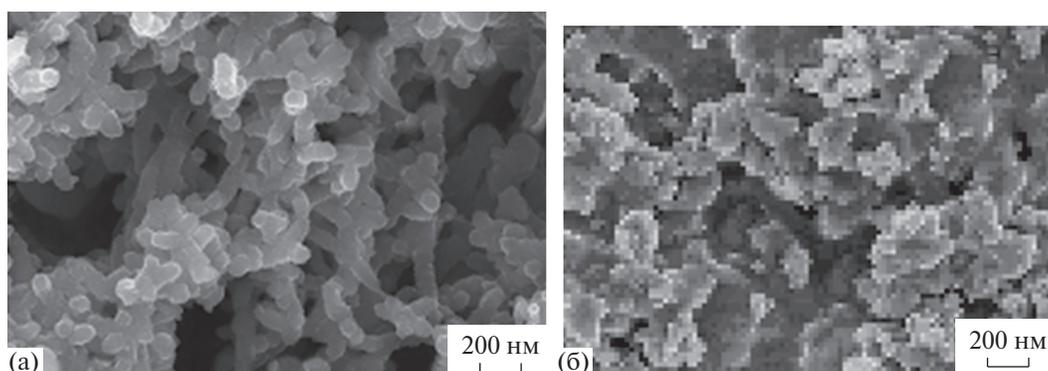


Рис. 2. СЭМ-изображение К1 (а) и (б), соответственно, до и после исследований.

3.2. ЭС и исследование К2(1)

Нанесение 1-го слоя MnO_x на поверхность НС проходило по описанным в литературе методикам [2, 13] из Э1 циклированием потенциала в рекомендуемом различными авторами интервале потенциалов. Мы использовали интервал $-0.3...+1$ В. Окисление при прохождении анодного потенциала

приводит к осаждению на поверхности электрода различных окислов Mn (II, III, IV) и других возможных кислородных соединений [14]. Известно, что существенными недостатками MnO_2 являются низкая электропроводность ($10^{-5}–10^{-6}$ См $см^{-1}$) [15]. С другой стороны, высокие окислительные свойства MnO_2 , как свидетельствуют литератур-

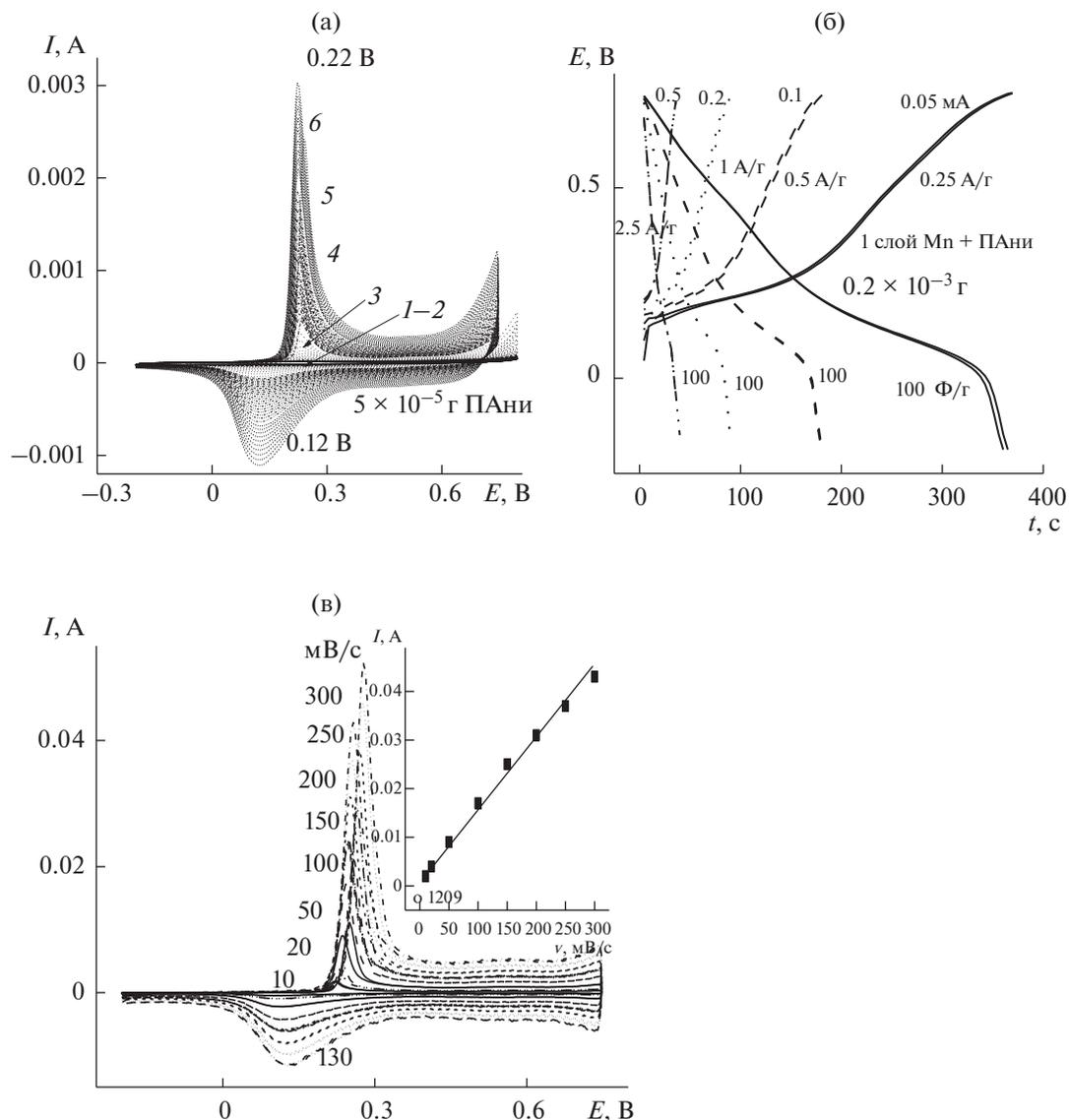


Рис. 3. (а) ЭС К2(1) из Э2 (указанные на ЦВА цифры означают 10 циклов), 20 мВ/с; (б) зарядно-разрядные кривые в ЭЗ электрода К2 при разных токах разряда; (в) ЦВА электрода К2 в ЭЗ при указанных на рисунке скоростях развертки (мВ/с); на вкладке зависимость анодный ток—скорость развертки.

ные данные [2], позволяют ему, активно окисляя молекулу Ан, инициировать его электрополимеризацию. Высокая координационная способность кислородных соединений Mn приводит к образованию достаточно жестких каркасов полимерной структуры благодаря образованию связей между полимерными цепями [11, 16]. Как следует из табл. 1, вес нанесенного в 1 слое количества окислов Mn равнялся 0.00015 г, и на этой поверхности предстояло провести ЭС Пани. Как видно из рис. 3а, почти 30 циклов ЭС в интервале потенциалов $-0.2...+0.8$ В потребовалось для начала ЭС. За последующие 30 циклирования было наработано 0.5×10^{-4} г Пани. Хотя, как следует из ЭС К1, Пани на поверхности НС, не покрытой

окислами Mn, образовалось за те же 30 циклов больше по весу на два порядка (раздел 3.1). В ЭС К2(1) важную роль играет предварительное образование на поверхности электрода НС пленки плохо проводящих окислов Mn. По окончании ЭС Пани на электроде образовалась очень тонкое, едва заметное цветное покрытие. $E_A - E_K$ (рис. 3а) = 0.1 В, что говорит о практическом отсутствии проблем в прохождении редокс-процессов. Расчеты C_m для разных плотностей тока (рис. 3б) дают одно значение 100 Ф/г. Циклирование электрода с разными скоростями приведено на рис. 3(в). Прохождение редокс-процессов в такой пленке при разных скоростях является практически безбарьерным. О чем говорит пря-

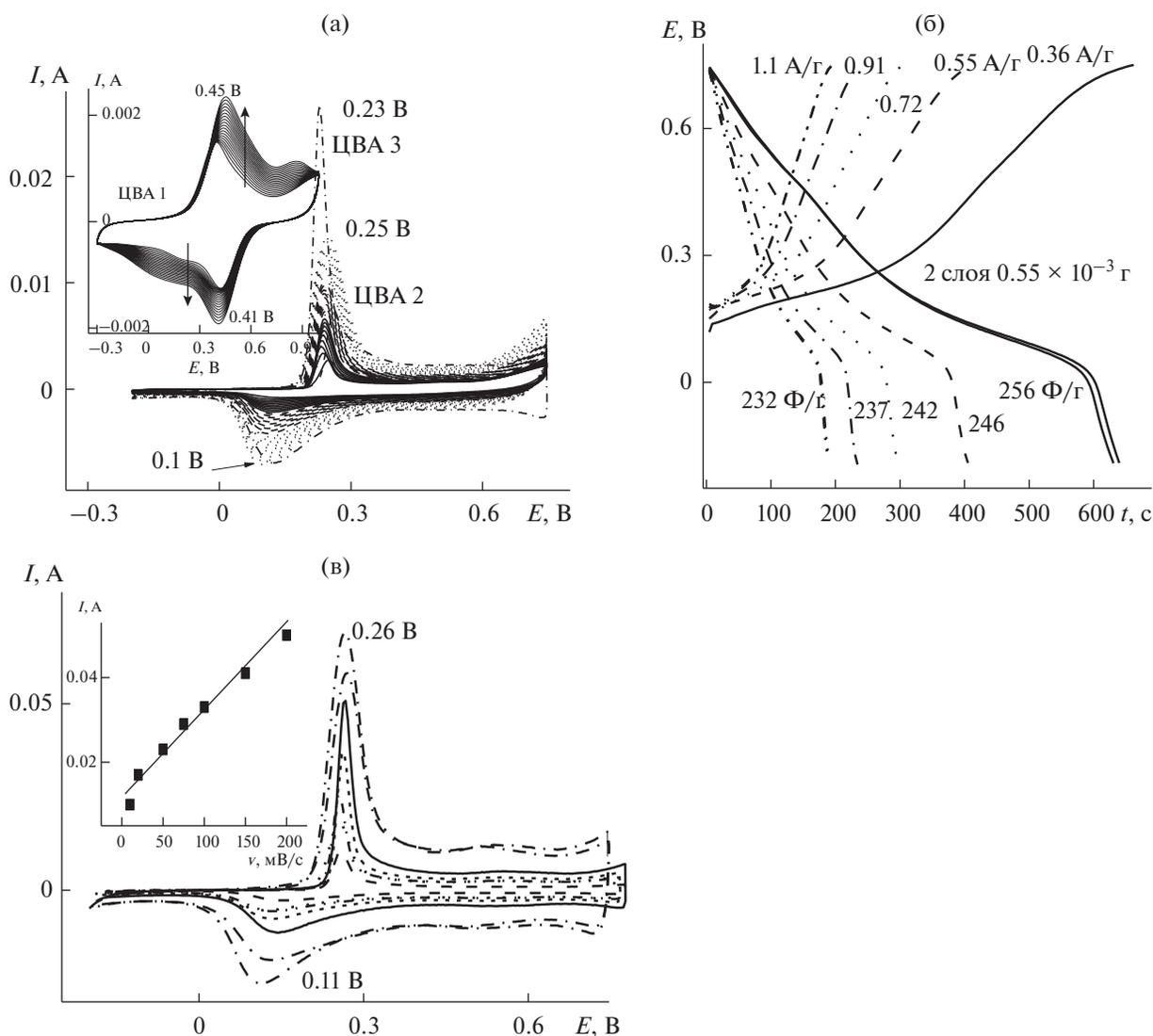


Рис. 4. ЭС K2(2): (а) (вкладка) ЭС MnO_x из Э1 на поверхности K2(1); ЭС ПАни (20 циклов, 50 мВ/с) из Э2 на поверхности MnO_x (30 циклов, 20 мВ/с); (б) зарядно-разрядные кривые K2(2), $C_{\text{уд}}$; (в) (вкладка) циклирование K2(2) с различными скоростями; зависимость анодного тока от скорости циклирования.

молинейная зависимость величины тока от скорости развертки (вкладка на рис. 3в). $E_A - E_K$ (рис. 3в) = 0.14 В для $v = 300$ мВ/с, возрастая всего лишь на 40 мВ при увеличении скорости циклирования в 30 раз.

3.3. ЭС и исследование K2(2)

Второй слой ($\text{MnO}_x + \text{ПАни}$) на поверхность K2(1) был нанесен аналогично 1-му слою (пункт 3.2). На вкладке рис. 4а показана ЦВА осаждения MnO_x из Э1 на поверхность K2(1) в интервале $-0.3...+1$ В. Все 20 циклов наблюдается увеличение площади ЦВА 1 за счет роста токов на анодной и катодной ветвях ЦВА 1. Наблюдаются два

редокс-пики 0.45 и 0.41 В. Осаждение MnO_x происходит на поверхность K2(1), который имел два редокс-пики (рис. 3в) 0.275 и 0.22 В. Но этих редокс-пиков на ЦВА 1 не наблюдается. Пики на ЦВА 1 (вкладка) 0.45 и 0.41 В могут означать прохождение редокс-процессов общей системы ПАни- MnO_x , которая образуется в момент координации осаждающегося MnO_x с полимерными цепями ПАни. Это равновесный процесс, в котором потенциалы анодного и катодного пиков показывают минимальное значение ΔE – всего 40 мВ. За 20 циклов было осаждено 2×10^{-4} г MnO_x . Дальнейшие 30 циклов ЭС ПАни, в котором получено 1.5×10^{-4} г ПАни, показаны на рис. 4а (ЦВА 2). Перед снятием зарядно-разрядных кривых и рас-

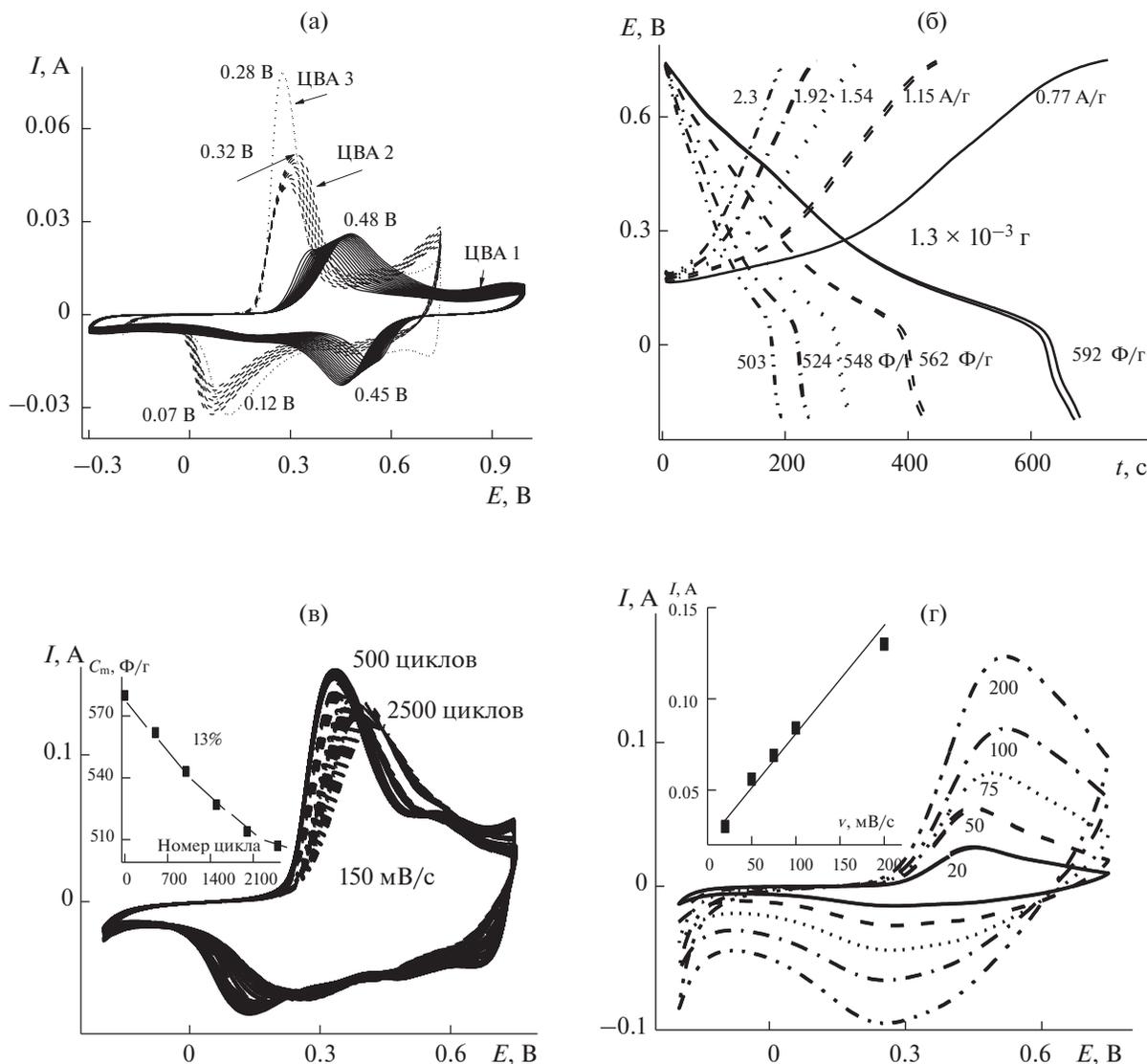


Рис. 5. (а) ЦВА 1 – осаждение MnO_x на поверхность K2(2) из Э1, 50 мВ/с; ЦВА 2 – ЭС ПАни из Э2; ЦВА K2(3) после ЭС в Э3, 20 мВ/с; (б) зарядно-разрядные кривые K2(3) и величины C_m; (в) 5 серий циклирования K2(3) в Э3, 150 мВ/с; на вкладке изменение C_m по ходу циклирования; (г) циклирование K2(3) с разными скоростями, на вкладке зависимость анодного тока от скорости циклирования.

четом C_m, проведено несколько ЦВА в Э3, одна из которых приведена на рис. 4а, ЦВА 3. На этой ЦВА по сравнению с последней ЦВА 2 в Э2 по окончании ЭС значительно увеличено значение анодного тока и на 30 мВ уменьшается ΔE. Полученный КЭАМ с двумя слоями (общий вес двух слоев MnO_x-ПАни 0.55 × 10⁻³ г) показал увеличение C_m по сравнению с 1-м слоем. Рассчитанные значения C_m приведены на рис. 4б. Циклирование K2(2) при разных скоростях показало хорошую устойчивость K2(2) к изменению скорости (рис. 4в, вкладка), что доказывает безбарьерное прохождение редокс-процессов в КЭАМ. Доказа-

тельством этому служит прямолинейная зависимость анодного тока от скорости циклирования в исследуемом интервале скоростей от 10 до 300 мВ/с (рис. 4в).

3.4. ЭС и исследование K2(3)

Третий слой (MnO_x + ПАни) на поверхность K2(2) был нанесен аналогично описанным для предыдущих двух слоев. На рис. 5а ЦВА 1 отображает ход ЭС MnO_x на поверхности K2(2). Здесь также как и в случае покрытия поверхности K2(1) оксидами Mn наблюдается процесс осаждения, подтверждаемый постепенным увеличением от

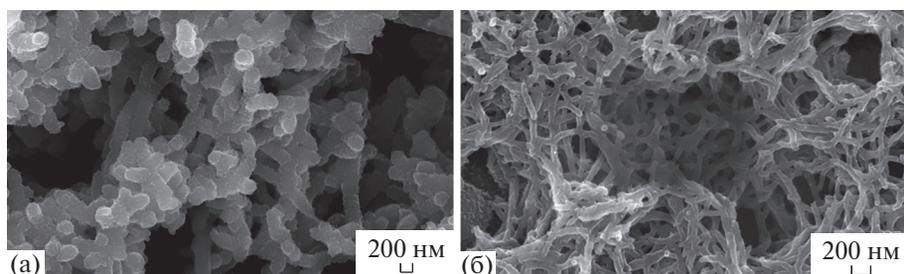


Рис. 6. СЭМ-изображение (а) K1; (б) K2(3).

цикла к циклу площади ЦВА 1. Анодный и катодный пики с разницей 30 мВ практически воспроизводят потенциалы прохождения редокс-процессов. Такой равновесный процесс говорит об образовании на поверхности K2(2) хорошо проводящей структуры и о том, что плохо проводящие окислы Mn проникают в структуру хорошо проводящего ПАни и координируются с ним в единую равновесную систему. За 20 проведенных циклирований в Э1 образовалось 0.4×10^{-3} г MnO_x . После взвешивания проведено 30 циклирований в Э2. ЦВА ЭС ПАни приведена на рис 5а. Количество полученного ПАни составляло 0.35×10^{-3} г. Сопоставляя скорости ЭС ПАни в композитах K2(1), K2(2) и K2(3) согласно количествам полученных продуктов за постоянные 30 циклов ЭС, можно наблюдать увеличение скорости ЭС и, соответственно, количества образующегося ПАни. Перед прохождением зарядно-разрядных процессов была снята ЦВА в Э3 (ЦВА 3 на рис. 5а), которая показывает более высокое значение анодного тока и снижение ΔE по сравнению с Э2. Значения C_m из расчета на всю массу образованного продукта во всех трех слоях показаны на рис 5а. K2(3) снижает значение C_m на 15% (от 592 до 503 Ф/г) при увеличении плотности тока в 3 раза (от 0.77 до 2.3 А/г). Длительное циклирование (2500 циклов в Э3, 100 мВ/с) показало снижение C_m на 12% (рис. 5в). Зависимость величины анодного тока от скорости развертки носит прямолинейный характер, что говорит об отсутствии диффузионных ограничений при прохождении редокс-процессов. Морфология K2(3) (рис. 6в, 6г) и ПАни (K1) (рис. 6а, 6б) значительно отличаются в любом масштабе. ПАни (рис. 2а, 6а) представляет набор отдельных гранул \varnothing свыше 200 нм.

ПАни в трехслойном материале (K2(3)) (рис. 6в, 6г) представляет собой трубки $\varnothing 50$ нм, которые в отличие от K1, объединены, возможно, какими-то межцепочными связями. Особенно хорошо сетчатая структура видна при более грубом масштабе (рис. 6г). Как уже упоминалось вы-

ше, способность окисных соединений Mn легко образовывать координационные связи, находясь внутри полимерных цепей [11, 16], может в данном случае инициировать сетчатую структуру материала, значительно отличающуюся от чистого ПАни. Такая структура способна удлинить токопроводящую часть цепей ПАни.

3.5. ЭС и исследование K3

K3 получен нанесением последнего слоя MnO_x на трехслойный материал K2(3) уже описанным способом из Э1. ЦВА этого ЭС на рис. 7, отображает прохождение 20 циклов ЭС MnO_x , в котором получено 0.4×10^{-4} г покрытия. ЦВА этого ЭС (рис. 7, ЦВА 1 (первый цикл) и ЦВА 1.1 (второй и последующие циклы)) отличается от ЦВА ЭС MnO_x на K2(2) и K2(3). Отличие, прежде всего, заключается в значительно большем значении ΔE (0.56 В). Во время ЭС заметно увеличение токов на анодной и катодной ветви ЦВА, но увеличение $E_A - E_K$ при ЭС MnO_x говорит о возникших затруднениях в этом процессе на поверхности K2(3). Возможно, это связано с достаточно большим количеством ПАни, синтезированным в последнем третьем слое K2(3). Также это может быть следствием большого количества исследований, которому был подвергнут K2(3), включая длительные циклирования, многочисленные зарядно-разрядные и другие испытания, которые изменили поверхность K2(3). Возможно, при этом возникают препятствия для проникновения внутрь полимера соединений Mn, что является препятствием к образованию внутренних координационных связей. При этом образующийся слой MnO_x являясь плохим проводником, будет при прохождении редокс-процессов испытывать определенные трудности до тех пор, пока не станет частью проводящего полимера при образовании координационных связей. При циклировании полученного электрода в Э3 ЦВА 2 практически воспроизводит последнюю ЦВА многоциклического испытания K2(3) после 2500 циклирований

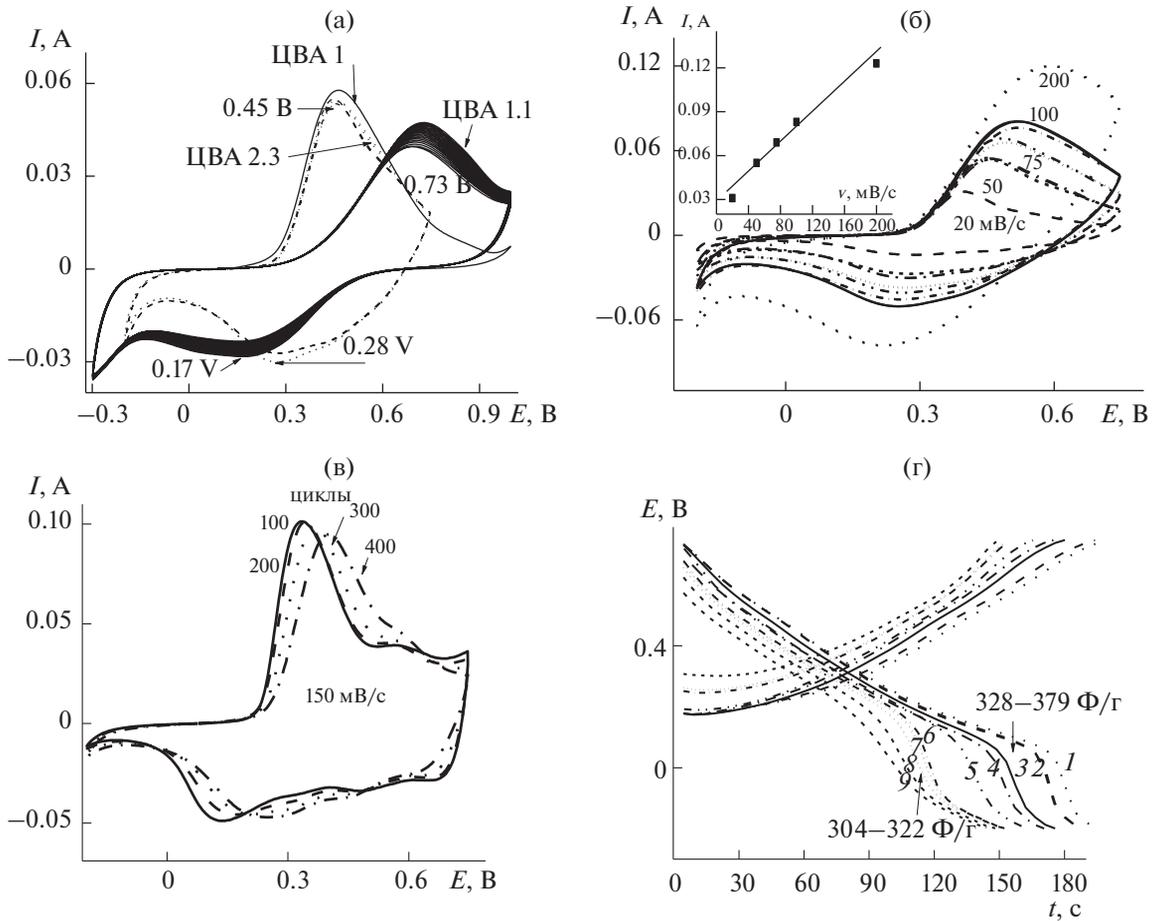


Рис. 7. (а) ЭС К3 в Э1: ЦВА 1 (первый цикл) и ЦВА 1.1 (второй и последующие циклы) ЭС MnO_x на поверхности К2(3); ЦВА 2 – после ЭС циклирование в Э3, 20 мВ/с; (б): циклирование К3 с разными скоростями, (вкладка) кривая зависимости анодного тока от скорости развертки; (в) Итоговые ЦВА после циклирования К3 в течение 100, 200, 300 и 400 циклов, 150 мВ/с, Э3; (г) зарядно-разрядные кривые К3 после рис. 7(б) (кривые 1–5), после рис. 7(в) (кривые 6–9), 3 мА, Э3.

(рис. 5в) с $\Delta E = 0.15–0.17$ В. При циклировании К3 с разными скоростями (рис. 7б) в Э3 зависимость анодного тока от скорости развертки потенциала носит прямолинейной характер. Эти факты говорят в пользу того, что вся трехслойная структура после покрытия ее четвертым слоем MnO_x остается электрохимически активной на уровне показателей К2(3). Рассчитанные по зарядно-разрядным кривым значения C_m приведены на рис. 7г. Последний слой MnO_x не был покрыт ПАни. В результате получилась упакованная в слой MnO_x слоистая структура (схема 1). Электрохимические исследования и приведенные на их основании расчеты показали, что создаваемый материал от слоя к слою увеличивал электрохимическую циклируемость, устойчивость и соответственно значение C_m . Также следует отметить, что по ходу изменения состава и конструкции КЭАМ от К1 до К3, выращенных в

ЭС на НС, изменялась форма зарядно-разрядных кривых. На рис. 8 приведены примеры этих изменений: К1 (ПАни), серии К2 (К2(1)–К2(3)) и серии К3.

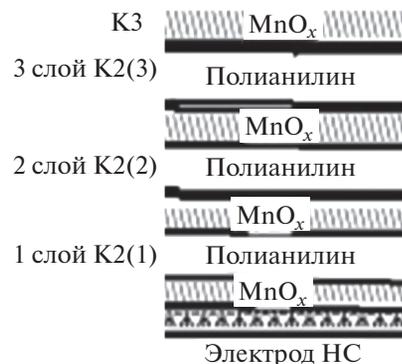


Схема 1. Послойный состав К3.

Для ПАни характерна часть кривой заряда с очень медленным приближением к интервалу за-

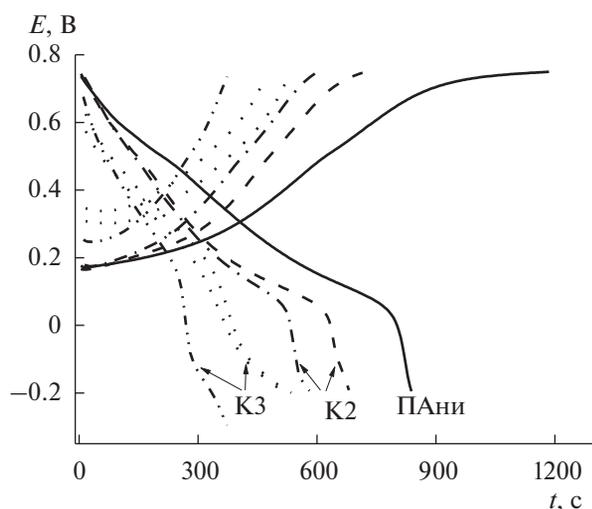


Рис. 8. Изменение формы обеих ветвей зарядно-разрядной кривой.

ряжения (0.7 В). Для кривой разрядки, наоборот, после 0 В наблюдается очень резкий перелом кривой разрядки в сторону резкого роста тока восстановления лейкоэмеральдина. В этих условиях интервал, в котором кулоновская эффективность будет приближаться к 100%, сужается до 0.5 В (0.1–0.6 В). При образовании слоистой структуры К2 этот резкий перелом разрядной кривой проходит под менее крутым углом, а, приближаясь к -0.2 В, наблюдается для К3 попытка выйти на плато и уменьшить скорость роста катодного тока. После покрытия всей конструкции четвертым слоем MnO_x резко изменились обе ветви зарядно-разрядной кривой. Практически исчезает перелом на разрядной кривой и увеличивается скорость роста тока на зарядной кривой. Ин-

тервал потенциалов, в которых наблюдается почти 100% кулоновская эффективность (для К3) приближается к 1.1 В (от -0.3 до $+0.8$ В). За время испытаний К3, включая все циклирования с разными скоростями и многоцикличные испытания, было потеряно около 20% первоначальной S_m . Но следует подчеркнуть, что структура К3 дала возможность сделать процесс зарядки-разрядки более равновесным и более предсказуемым.

3.6. РФЭ исследования КЭАМ

Согласно рис. 9 (спектр O1s), для К1 (ПАни на НС) и для первого слоя MnO_x осажденного на НС для конструирования 1 слоя (К2(1)), основной пик O1s показывает энергию связи 531.8 эВ. Для слоистого композитного материала (К2(3)) кислородные связи сдвигаются в сторону более высоких энергий (532.6 эВ для К3). Эти спектры могут быть разложены на три составляющие: 531.7, 532.1 и 532.3 эВ. Согласно данным [16], правый склон пика характеризует наличие кислородных связей в соединениях Mn(II), Mn(III), Mn(IV). Это является следствием окисления Mn(II) в MnO_x при электрохимическом циклировании электрода в среде MnSO_4 и осаждении этих окислов на поверхности ПАни, и их координационном взаимодействии.

Считается, что средняя степень окисления Mn существенно не зависит от разных режимов [14] нанесения, последний факт определяет только степень аморфности (морфологию) образующейся смеси окислов. Область Mn 2p состоит из спин-орбитального дублета с Mn 2p 1/2, имеющего энергию связи 654 эВ и Mn 2p 3/2 с энергией связи 642 эВ, которая характерна для смешанной валентности (Mn⁴⁺ и Mn³⁺) [17]. Образование

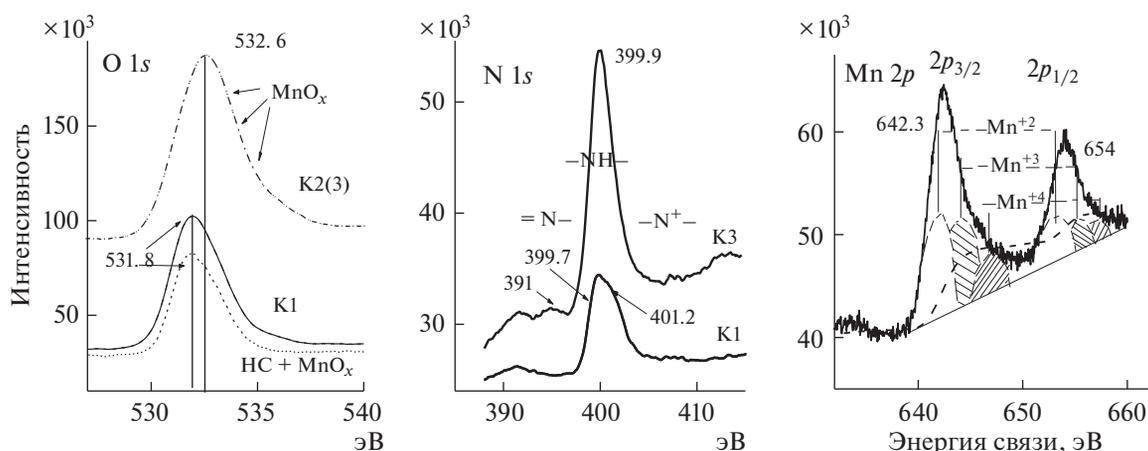


Рис. 9. РФЭ-спектры К1 и К3.

Таблица 2. Элементный состав К1 и К3 по данным РФЭС

Образец	Элемент	Ат. %	O/S	Образец	Элемент	Ат. %	O/S
К1	C 1s	61.71	2.5	К3	C 1s	71.48	6
	N 1s	5.38			O 1s	13.21	
	O 1s	20.84			N 1s	7.03	
	F 1s	3.85			F 1s	4.14	
	S 2p	8.22			Mn 2p	1.94	
					S 2p	2.20	

кислородных соединений Mn может быть доказано при расчете элементного состава К1 и К3 (табл. 2). Образование MnO_x должно увеличить содержание кислорода. Кислород содержится в анионах SO₄²⁻ и большей частью в образующихся MnO_x. В К1 O/S = 2.5, в К3 O/S = 6. Избыточный кислород в К3 по сравнению с К1 принадлежит MnO_x. Таким образом, и спектральный и элементный анализы доказывают включение MnO_x в состав КЭАМ.

Спектры N 1s приведены на рис. 9 (N1s). Широкие пики в спектрах указывают на то, что в пленках сосуществуют несколько структур, что явно является результатом более чем одного типа N. Каждый из этих спектров может быть разложен на четыре гауссовых пика с энергией связи 398.4; 399.5; 401.0 и 402.5 эВ. Склон пика с низкими энергиями характеризует присутствие аминного азота полимера, в то время как другой склон с энергиями 401–402 эВ соответствует положительно заряженному азоту. Пики на склонах спектров К1 и К3 могут быть приписаны аминокноподобной структуре [N–] (399.7 эВ), аминокноподобным атомам азота [–NH–] (399.9 эВ), протонированному имину [N⁺–] и протонированному амину [–NH⁺–] (401–402 эВ) соответственно [18]. Сообщалось, что в результате сшивания полимерных цепей возникают циклические виды азота, которые имеют энергию связи, близкую к протонированному имину (401.3 эВ [18]), поэтому пик при 401.2 эВ (рис. 9 N1s) должен перекрываться с сигналом протонированного имина и циклического азота. Взаимодействие цепочек происходит преимущественно в хиноидных фрагментах с помощью MnO_x и может приводить к сшивке [11, 13]. Соответственно, больше протонирования происходит на иминном азоте поли-

мерной цепи в гибридной пленке, чем в ПАни, что сравнимо с разным протонированием уровня аминного азота. С этим фактом связано уменьшение количества положительно заряженного азота на склоне высоких энергий в К3 (рис. 9, N 1s) по сравнению с К1. Координационные связи MnO_x с положительно заряженными атомами N в К3 “гасят” на них положительный заряд, и их количество снижается по сравнению с К1. Спектры C1s для всех композитных материалов очень близки. Из этого следует, что образование координационных связей ПАни происходит в основном за счет взаимодействия атомов N (ПАни) и атомов O (MnO_x), практически не затрагивая атомы С.

4. ВЫВОДЫ

Получен новый композитный электроактивный материал методом послойного потенциодинамического нанесения на электрод из нержавеющей стали ПАни и окислов Mn. Проведены исследования полученного композитного электрода на устойчивость при длительном циклировании, с разными скоростями циклирования и при разных плотностях тока. Все полученные результаты для КЭАМ (рис. 10, К2(1), К2(2), К(2)3) сравнили с электродом на основе чистого ПАни (рис. 10, ПАни)). Было доказано, что плохо проводящие окислы MnO_x проникают в структуру хорошо проводящего ПАни и координируются с ним в единую равновесную систему. Такая система становится более устойчивой при длительном циклировании и процессах заряда–разряда благодаря образованию более жесткой структуры вследствие сшивки цепей ПАни. Новая структура позволяет значительно улучшить все исследованные возможности композитного электрода, в том числе значительно повысить C_{уд} до 592 Ф/г для

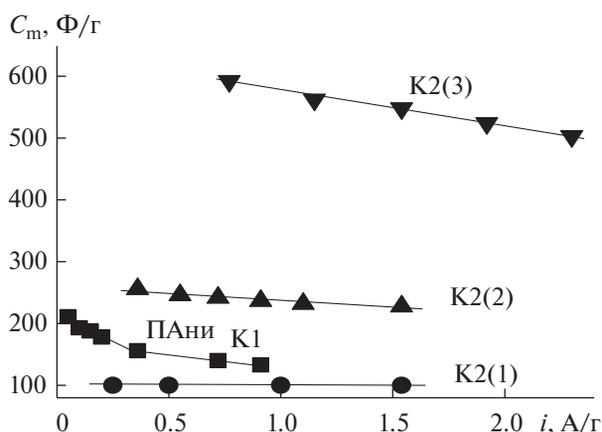


Рис. 10. Итоговая схема значений C_m .

K2(3) по сравнению с 178 Ф/г (для K1). Из расчета на чистый ПАни, входящий в состав КЭАМ, $C_{уд}$ K2(3), например, превышает $C_{уд}$ K1 в 12 раз от 2158 Ф/г для K2(3) до 178 Ф/г для K1 (табл. 1).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием АААА-А19-119071190044-3 и частично АААА-А19-119061890019-5. Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и НЦЧ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы уверяют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S., and Beguin, F., Nanotubular materials for supercapacitors, *J. Power Sources*, 2001, vol. 97, p. 822.
2. Prasada, K.R. and Miura, N., Polyaniline-MnO₂ Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, vol. 7, p. A425.
3. Reddy, R.N. and Reddy, R.G., Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2003, vol. 124, p. 330.
4. Miura, N., Onishi, S., and Prasad, K.R., Electrochemically deposited nanowhiskers of nickel oxide as a high-power pseudocapacitive electrode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, vol. 7, p. A247.
5. Reshetniak, O.V., Yatsyshym, M.M., and Bazilyak, L.I., Polyaniline: the role of particles of radical nature in obtaining of polymer/copolymers with system of conjugated π -bands, *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, p. 3257.
6. Long, J.W., Young, A.L., and Rolison D.R., Spectroelectrochemical Characterization of Nanostructured, Mesoporous Manganese Oxide in Aqueous Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1161.
7. Xiea, Yi, Yanga, Ch., Chena, P., Yuana, D., and Guoa, K., MnO₂-decorated hierarchical porous carbon composites for high performance asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 1.
8. Feng, X., Li, Y., Chen, G., Liu, Z., Ning, X., Hu, A., Tang, Q., and Chen, X., Free-standing MnO₂/nitrogen-doped graphene paper hybrids as binder-free electrode for supercapacitor applications, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 231, p. 114. doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.026
9. Prasad, K.R. and Miura, N., Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors, *J. Power Sources*, 2004, V. 135, P. 354.
10. Jaidev, Razzak, I.J., Ashish, K.M., and Ramaprabhu, S., Polyaniline-MnO₂ nanotube hybrid nanocomposite as supercapacitor electrode material in acidic electrolyte, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 17601.
11. Zhang, X., Ji, L., Zhang, Sh., and Yang, W., Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 1017. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.083
12. Ghasemi, S., Hosseini, S.R., and Boore-Talari, O., Sonochemical assisted synthesis MnO₂/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor, *Ultrason. Sonochem.*, 2018, vol. 40, p. 675. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.013
13. Sun, L.-J., Liu, X.-X., Lau, K.K., Chen, L., and Gu, W.-M., Electrodeposited hybrid films of polyaniline and manganese oxide in nanofibrous structures for

- electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 3036.
14. Hu, C.-C. and Wang, C.-C., Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1079.
 15. Radhamani, A.V., Surendra, M.K., and Ramachandra, Rao, M.S., Zn doped δ -MnO₂ nano flakes: an efficient electrode material for aqueous and solid state asymmetric supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 450, p. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.081>
 16. Sun, L.-J., Liu, X.-X., Lau, K.K.-T., Chen, L., and Gu, W.-M., Electrodeposited hybrid films of polyaniline and manganese oxide in nanofibrous structures for electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 3036.
 17. Chigane, M. and Ishikawa, M., Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism, *J. Electrochem. Soc.* 2000, vol. 147, p. 2246.
 18. Cruz-Silva, R., Romero-García, J., Angulo-Sánchez, J.L., Flores-Loyola, E., and Díaz, J.A., Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline, *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 4711.

УДК 541.6+544.1

КИСЛОРОД-ИОННЫЙ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Sc-ДОПИРОВАННОМ СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ BaLaInO₄¹

© 2021 г. Н. А. Тарасова^{a, b}, А. О. Галишева^{a, *}, И. Е. Анимитца^{a, b, **}, Е. Л. Лебедева^a

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.o.galisheva@urfu.ru

**e-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

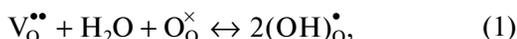
В работе проведен анализ влияния изовалентного допирования Sc³⁺ → In³⁺ на транспортные свойства сложного оксида BaLaInO₄, характеризующегося структурой Раддлсдена–Поппера. Показано, что введение скандия приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°C как BaLaInO₄, так и BaLaIn_{0,9}Sc_{0,1}O₄ являются протонными проводниками с долей протонного переноса ~90–95%.

Ключевые слова: перовскит, структура Раддлсдена–Поппера, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857021080120

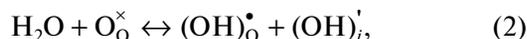
ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, активно изучаются материалы, способные к транспорту протонов в области средних температур (500–700°C), поскольку они могут быть использованы в качестве электролита твердооксидных топливных элементов [1–6]. Большинство известных протонных проводников обладают структурой перовскита или производной от нее [7]. Возможность переноса протона в таких соединениях обусловлена присутствием в их структуре вакансий кислорода, которые могут быть заполнены кислородом, пришедшим от молекулы воды газовой фазы:



где $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода. Концентрация протонов определяется концентрацией вакансий кислорода и не превышает 10–15 мол. % на формульную единицу перовскита ABO_3 . Соответственно, поиск и исследование соединений, способных к поглощению больших концентраций протонов, является актуальной задачей.

В последние годы появились работы, описывающие соединения $\text{AA}'\text{BO}_4$ с блочно-слоевой структурой Раддлсдена–Поппера (РП) не только как кислород-ионные [8–12], но и как протонные проводники [13–16]. Структура BaLaInO₄ может быть описана чередованием солевых [Ba,LaO] и перовскитных $[\text{Ba}_{3/4}\text{La}_{1/4}\text{InO}_3]$ слоев [17]. Показано, что данное соединение способно к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы (0.62 моль воды на формульную единицу), т.е., даже в отсутствие в структуре вакансий кислорода происходит встраивание гидроксо-групп в солевые слои [Ba, LaO]:



где $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода, $(\text{OH})_i^{\bullet}$ – гидроксо-группа, расположенная в солевом слое. Данный процесс сопровождается повышением координационного числа части атомов Ba/La с 9 до 12.

Также было показано, что как акцепторное [13, 15], так и донорное [14, 16] допирование катионных подрешеток приводят к росту кислород-ионной и протонной проводимости вплоть до ~1.5 порядка величины. Однако, эти типы допирования сопровождаются изменением как геометрических размеров элементарных ячеек, так и

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 30.11–07.12.2020.

концентрации кислородных дефектов. Соответственно, выявить эффекты влияния двух различных факторов (геометрического и концентрации дефектов) не представляется возможным.

В настоящей работе было впервые выполнено изовалентное допирование $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ в слое перовскита BaLaInO_4 , и выявлено его влияние на структурные характеристики, гидратацию, кислород-ионный и протонный транспорт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократных перетираханиях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Для предотвращения возможного испарения компонентов в ходе высокотемпературного отжига синтез проводили в закрытых тиглях, в засыпках из порошков синтезируемых веществ. Температура первого отжига составляла 800°C, что обеспечивало начало синтеза до разложения карбоната бария и связывание бария в промежуточные фазы. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка проводилась в интервале $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf Suite.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур 25–1000°C и скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$. Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \times 10^{-2}$ атм) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ с целью получения гидратированных форм образцов.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \times 10^{-2}$ атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики

проводилось предварительное удаление углекислого газа CO_2 из воздуха, для влажной атмосферы – с помощью 20%-ного раствора NaOH , для сухой – с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. Плотность образцов составляла ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , $p\text{H}_2\text{O}$ в атмосферах воздуха и аргона. Для расчетов брались значения сопротивления, полученные при фиксировании постоянства значений во времени. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ полученных в работе образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ показал, что они являются однофазными и характеризуются орторомбической симметрией (пространственная группа $Pbca$). Результаты полнопрофильного анализа приведены на рис. 1 для безводного и гидратированного Sc -допированного образцов. Полученные для BaLaInO_4 значения параметров решетки хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [17].

Замещение позиций индия атомами скандия приводит к незначительному уменьшению объема элементарной ячейки (табл. 1). При этом, введение скандия, характеризующегося меньшим значением ионного радиуса ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745 \text{ \AA}$ [18]), приводит к росту параметра a элементарной ячейки и уменьшению параметров b и c .

Гидратация образцов приводила к изменению их симметрии с орторомбической ($Pbca$) на моноклинную ($P2_1/m$). Введение допанта приводило к незначительному увеличению объема элементарной ячейки (табл. 2).

Количество поглощенной воды при гидратации для образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ было определено методами термогравиметрии (ТГ). По убыли массы предварительно гидратированных образцов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного

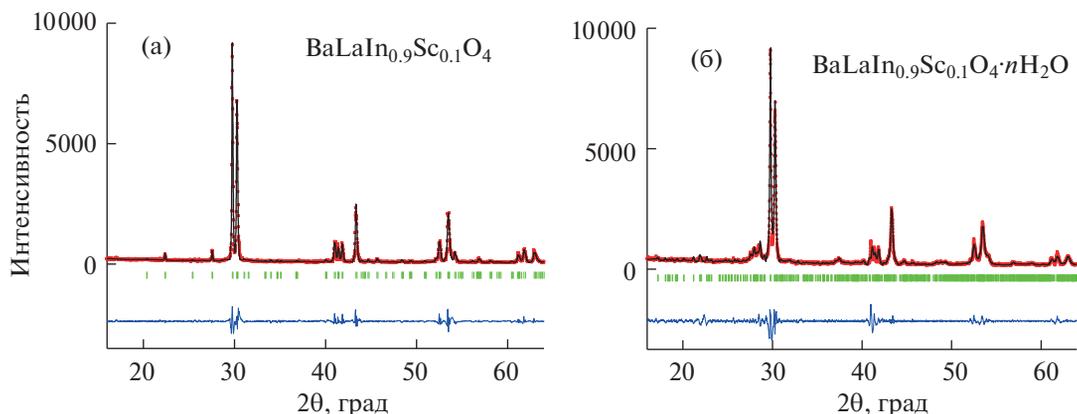


Рис. 1. Рентгенограммы безводного образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ (а) и гидратированного образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), на которых показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

оксида (рис. 2). Наряду с ТГ-кривыми, представлены результаты масс-спектрометрии для Sc-допированного образца. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200–600°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выделением H_2O . Других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2) не было обнаружено. Как было показано ранее [19], для образцов со структурой Раддлследа–Поппера на основе BaLaInO_4 , содержащих допанты различной природы (Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb), количество поглощенной воды определяется величиной объема элементарной ячейки. Наблюдаемое для Sc-допированного образца понижение степени гидратации хорошо коррелирует с полученными ранее экспериментальными данными и, по всей вероятности, также обусловлено уменьшением объема элементарной ячейки при допировании.

Изучение электрических свойств проводилось в атмосферах с контролируемой влажностью. На рис. 3 приведены типичные годографы импеданса для Sc-допированного образца, полученные в

атмосферах сухого и влажного воздуха. Годографы состоят из двух нечетко выраженных компонент, первая (высокочастотная) из которых соответствует объемному ($C_{об} \sim 10^{-11} \text{ Ф/см}$) сопротивлению образца. Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной компоненты (полуокружности) на ось абсцисс. Как видно, в низких температурах вклад зернограничной составляющей проводимости не являлся доминирующим. Все последующие рассуждения относительно величины электропроводности будут относиться к основному (объемному) вкладу.

Сравнение температурных зависимостей объемной электропроводности, полученных в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона, представлено на рис. 4. Как видно, значения проводимости для Sc-допированного образца выше на ~1 порядок величины в атмосфере сухого воздуха по сравнению со значениями для недопированного BaLaInO_4 . В атмосфере сухого аргона (т.е., при пониженном значении $p\text{O}_2$ в условиях доми-

Таблица 1. Параметры ячейки и объем ячейки безводных образцов

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	Объем ячейки, Å ³
BaLaInO_4	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	450.19(5)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$	12.951(9)	5.895(1)	5.883(2)	449.19(8)

Таблица 2. Параметры ячейки и объем ячейки гидратированных образцов

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Объем ячейки, Å ³
$\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335(9)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.594(6)	14.749(8)	7.212(3)	92.85(2)	1 338(4)

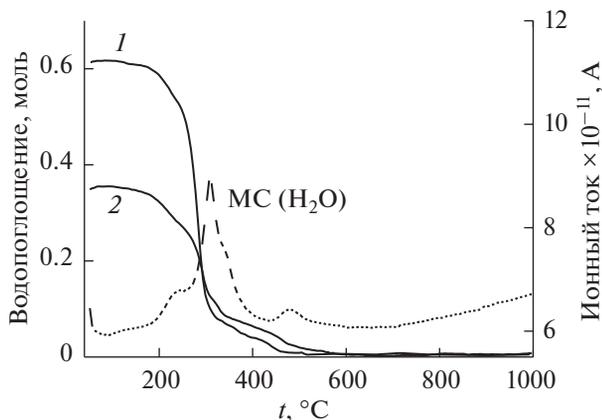


Рис. 2. Данные термогравиметрии для образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), а также данные масс-спектрометрии для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

нирования кислородно-ионной проводимости) различие в величинах проводимости достигает ~1.5 порядка величины в области низких температур. При этом, если недопированный образец BaLaInO_4 характеризуется смешанным ионно-электронным характером проводимости во всем исследуемом температурном интервале [15], то Sc-допированный образец является преимущественно кислородно-ионным проводником при температурах ниже 350°C. На рис. 4б представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при различных температурах для допированного образца. Как видно, при значениях $p\text{O}_2$ выше 10^{-4} атм кривые проводимости имеют положительный наклон, что подтверждает вклад дырочной проводимости. Хорошее соответствие значений проводимости из области плато (10^{-18} – 10^{-5} атм), где доминирует ионная проводимость, со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона (открытые символы на рис. 4б), позволяет говорить о том, что значения, полученные в сухом аргоне, соответствуют значениям кислород-ионной проводимости. Значения энергии активации миграции представлены в табл. 3.

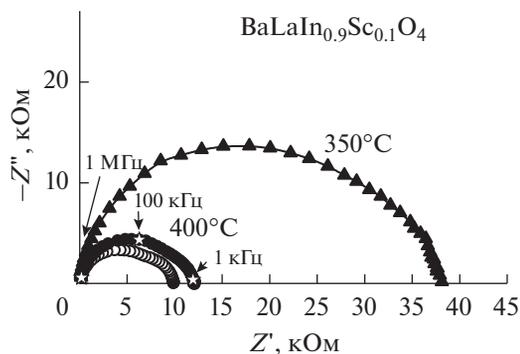


Рис. 3. Голограф импеданса для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ в атмосфере сухого (закрытые знаки) и влажного воздуха (открытые знаки) при 350 и 400°C.

Кроме того, введение скандия приводит к уменьшению энергии активации миграции ионов кислорода с 0.86 эВ для BaLaInO_4 до 0.76 эВ для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$. Поскольку концентрация кислородных дефектов при допировании не изменяется, можно предполагать, что такое облегчение кислород-ионного транспорта обусловлено увеличением подвижности ионов кислорода вследствие расширения межслоевого пространства (увеличения параметра a элементарной ячейки) и увеличения свободного объема элементарной ячейки с 39.41 \AA^3 для BaLaInO_4 до 43.36 \AA^3 для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ при допировании.

Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности, полученных в атмосферах влажного воздуха и влажного аргона, представлено на рис. 5а. На рис. 5б представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах при различных температурах для допированного образца. Как видно, во всем исследованном диапазоне $p\text{O}_2$ (10^{-18} –0.21 атм), наблюдается независимость значений электропроводности, полученных во влажной атмосфере, от парциального давления кислорода. Соответствие полученных значений проводимости со значениями, полученными в атмосфере влажного аргона (крас-

Таблица 3. Значения энергии активации миграции (эВ) в области высоких (1) и низких (2) температур для исследуемых образцов

Образец	Сухой воздух		Влажный воздух		Сухой аргон		Влажный аргон	
	1	2	1	2	1	2	1	2
BaLaInO_4	0.83	0.83	0.86	0.59	0.86	0.86	0.86	0.58
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$	0.84	0.76	0.84	0.46	0.76	0.76	0.76	0.46

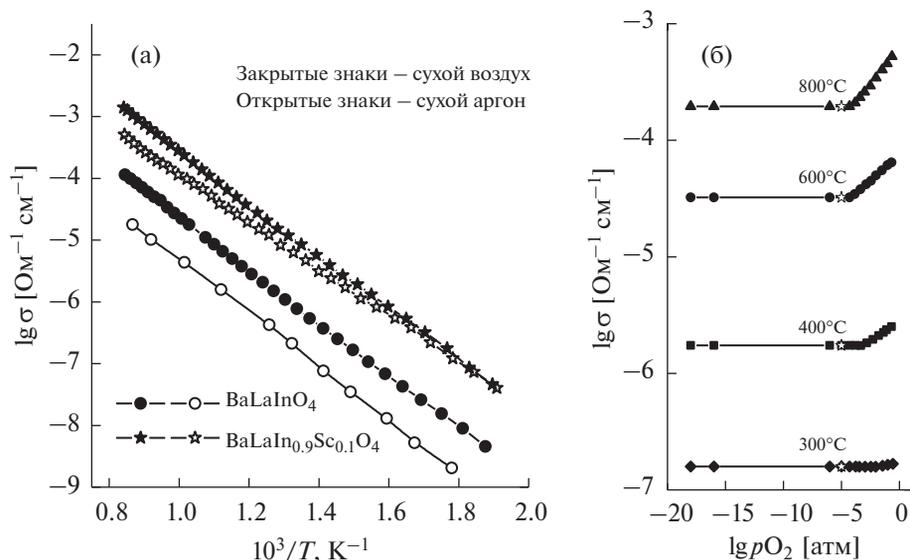


Рис. 4. Температурные зависимости объемной электропроводности для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки) (а), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при различных температурах для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$.

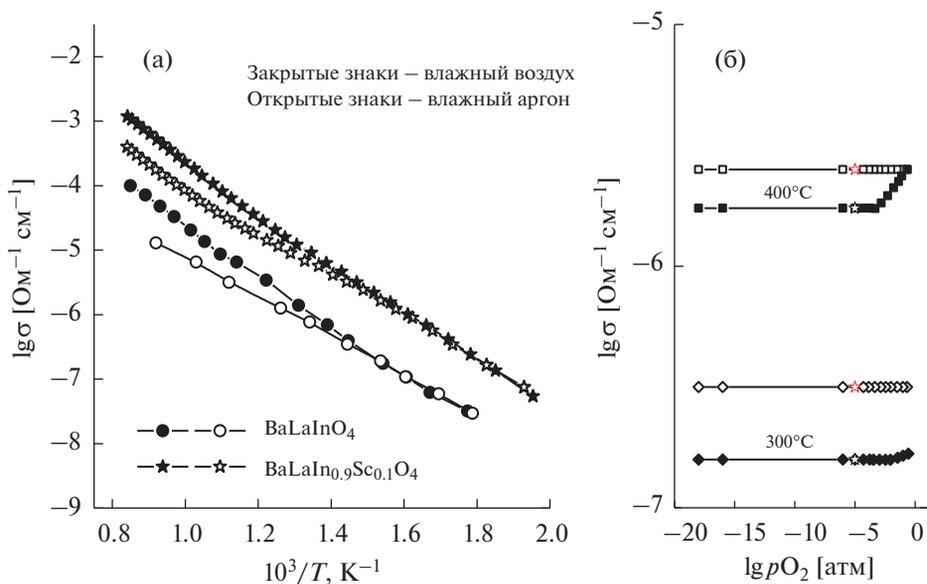


Рис. 5. Температурные зависимости объемной электропроводности для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ в атмосфере влажного воздуха (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки) (а), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосфере при различных температурах для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$.

ные символы на рис. 5б), позволяет говорить о том, что значения, полученные во влажном азоте, соответствуют значениям ионной проводимости.

При температурах ниже 500°C , где, согласно данным термогравиметрии, происходит диссоциативное растворение молекул воды в образцах, как для допированного, так и для недопирован-

ного образцов, значения проводимости, полученные в атмосфере влажного аргона, сравнимы со значениями, полученными в атмосфере влажного воздуха. Рост значений проводимости, полученных в атмосфере влажного аргона, по сравнению со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона (рис. 6), подтверждает доминирование

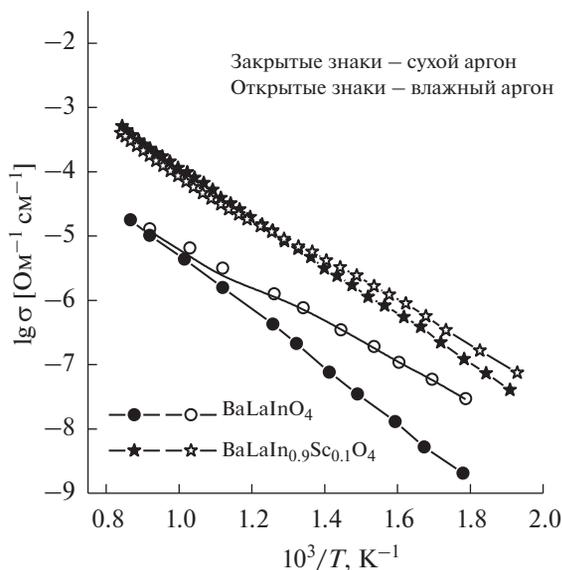


Рис. 6. Температурные зависимости объемной электропроводности для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ в атмосфере сухого аргона (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки).

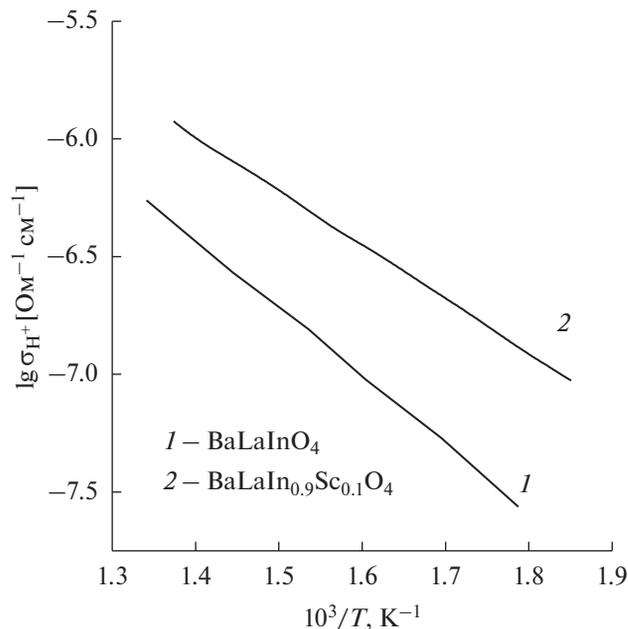


Рис. 7. Температурные зависимости протонной проводимости образцов BaLaInO_4 (1) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ (2).

протонного переноса во влажных атмосферах при низких температурах.

Протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона, а ее температурные зависимости представлены на рис. 7.

Как видно, значения проводимости для Sc-допированного образца выше на ~ 0.6 порядка величины по сравнению со значениями для недопированного образца, при этом допирование приводит к понижению энергии активации миграции протонов с 0.58 эВ для BaLaInO_4 до 0.46 эВ для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$.

Поскольку допирование скандием приводит к уменьшению степени гидратации, т.е., к уменьшению концентрации протонов в структуре гидратированного допированного образца относительно недопированного, то очевидно, что рост протонной проводимости при допировании обусловлен ростом подвижности протонных носителей заряда, температурные зависимости которых для допированного и недопированного образцов представлены на рис. 8.

Можно полагать, что рост подвижности протонов обусловлен ростом подвижности ионов кислорода при допировании, поскольку перенос протонов осуществляется по узлам кислородной подрешетки, динамика которой оказывает значимое влияние на перенос протонов [20, 21]. Иными словами, наиболее значимое влияние на рост кислород-ионной и протонной проводимости

оказывает увеличение межслоевого пространства в структуре слоистого перовскита при допировании. Числа переноса протонов были рассчитаны по формуле:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

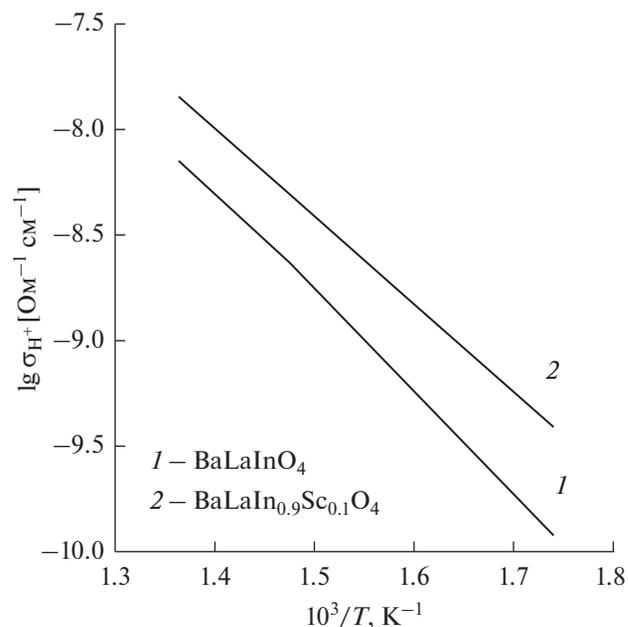


Рис. 8. Температурные зависимости подвижности протонов для образцов BaLaInO_4 (1) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ (2).

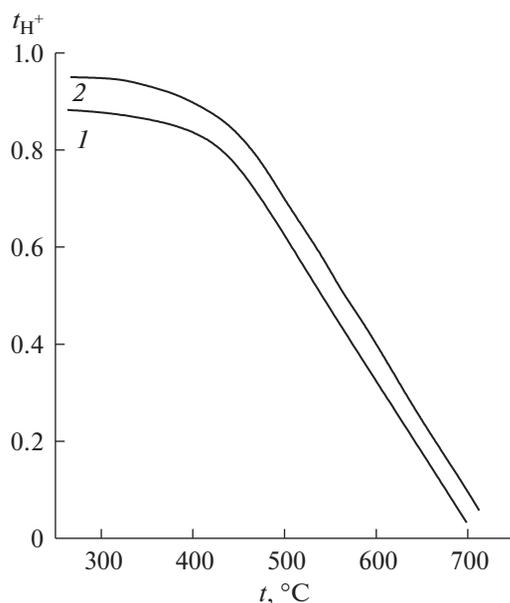


Рис. 9. Температурные зависимости чисел переноса протонов для образцов $BaLaInO_4$ (1) и $BaLaIn_{0.9}Sc_{0.1}O_4$ (2).

где $\sigma_{\text{общ}}$ — значения проводимости из зависимостей $\sigma-1/T$ в атмосфере влажного воздуха, и их зависимость от температуры представлена на рис. 9. Как видно, числа переноса протонов увеличиваются с понижением температуры, и все исследуемые образцы являются протонными проводниками при $T < 450^\circ\text{C}$.

Таким образом, было установлено, что допирование скандием In-подрешетки в $BaLaInO_4$ приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере сухого воздуха при температурах ниже 350°C допированный образец характеризуется преимущественным кислород-ионным переносом. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°C как недопированный, так и допированный образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса $\sim 90-95\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе $BaLaInO_4$ впервые получен Sc-допированный образец, характеризующийся блочно-слоевой структурой Раддлсдена–Поппера. Показано, что введение меньшего по размеру заместителя не приводит к существенному уменьшению объема элементарной ячейки, однако происходящее при допировании увеличение параметра a и расширение межслоевого пространства обуславливает рост подвижности ионов кислорода и протонов и, как следствие, кислородно-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах

ниже 500°C как $BaLaInO_4$, так и $BaLaIn_{0.9}Sc_{0.1}O_4$ являются $\sim 100\%$ протонными проводниками.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarancon, A., Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 1130.
2. Wachsman, E.D. and Lee, K.T., Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, *Science*, 2011, vol. 334, p. 935.
3. Fabbri, E., Bi, L., Pergolesi, D., and Traversa, E., Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600°C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 195.
4. Zhang, Y., Knibbe, R., Sunarso, J., Zhong, Y., Zhou, W., Shao, Z., and Zhu, Z., Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500°C , *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1700132.
5. Medvedev, D., Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 27711.
6. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Z., Amoroso, J., Tong, J., and Brinkman, K. S., Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics, *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, p. 9291.
7. Kochetova, N., Animitsa, I., and Medvedev, D., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
8. Troncoso, L., Alonso, J. A., and Aguadero, A., Low activation energies for interstitial oxygen conduction in the layered perovskites $La_{1+x}Sr_{1-x}InO_{4+\delta}$, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 17797.
9. Troncoso, L., Mariño, C., Arce, M. D., and Alonso, J.A., Dual Oxygen Defects in Layered $La_{1.2}Sr_{0.8-x}Ba_xInO_{4+\delta}$ ($x = 0.2, 0.3$) Oxide-Ion Conductors: A Neutron Diffraction Study, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1624.
10. Fujii, K., Shiraiwa, M., Esaki, Y., Yashima, M., Kim, S.J., and Lee, S., Improved oxide-ion conductivity of $NdBaInO_4$ by Sr doping, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11985.
11. Yang, X., Liu, S., Lu, F., Xu, J., and Kuang, X., Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite $NdBaInO_4$ -Based Mixed Conductors, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 6416.
12. Shiraiwa, M., Fujii, K., Esaki, Y., Kim, S.J., Lee, S., and Yashima, M., Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of $Ba_{1+x}Nd_{1-x}InO_{4-x/2}$, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F1392.
13. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped $BaLaInO_4$ with Ruddlesden–Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.

14. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (M = Ti, Zr) with Ruddlesden–Popper structure, *Solid State Sci.*, 2020, vol. 101, p. 106121.
15. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ with Ruddlesden–Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
16. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO_4 through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
17. Titov, Yu.A., Belyavina, N.M., and Markiv, V.Ya., Synthesis and crystal structure of BaLaInO_4 and SrLnInO_4 (Ln–La, Pr), *Reports National Academy Sci. Ukraine*, 2009, vol.10, p. 160.
18. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* 1976, vol. A32, p. 751.
19. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on BaLaInO_4 , *Solid State Commun.*, 2020, vol. 323, 114093.
20. Kreuer, K. D., Proton-conducting oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, vol. 33, p. 333.
21. Xu, L. and Jiang, D., Understanding hydrogen in perovskites from first principles, *Computational Mater. Sci.*, 2020, vol. 174, p. 109461.

УДК 544.6.018.42-16

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ ¹

© 2021 г. А. С. Улихин^{a, *}, Н. Ф. Уваров^{a, b, c}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^cНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Синтезированы композиционные твердые электролиты $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ в широком диапазоне составов. Исследованы их термические, структурные и электропроводящие свойства. Проводимость композитов проходит через максимум при $x \sim 0.9$ и достигает значения 7.2×10^{-4} См/см при $150^\circ C$ для композита $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. Отсутствие теплового эффекта при температуре плавления ионной соли, а также отсутствие рефлексов тетрабутиламмония тетрафторбората на дифрактограмме для композита, показывающего высокую ионную проводимость, свидетельствуют о том, что при $x \geq 0.9$ $(C_4H_9)_4NBF_4$ находится в аморфном состоянии, и ионный перенос осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид.

Ключевые слова: ионная проводимость, композиционные твердые электролиты, тетрабутиламмония тетрафторборат

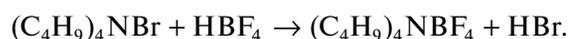
DOI: 10.31857/S0424857021080144

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе имеется крайне мало работ, связанных с исследованием транспортных свойств солей четвертичного аммония R_4NX . Недавно было показано, что у соли тетрафторбората тетрабутиламмония Bu_4NBF_4 в области температур $62-161^\circ C$ существует ориентационно-разупорядоченная фаза с кубической элементарной ячейкой, которая характеризуется высокой подвижностью анионов BF_4^- и высокой анионной проводимостью [1]. В связи с этим представляет собой интерес разработка твердых электролитов на основе этой соли, в частности композиционных твердых электролитов типа $(C_4H_9)_4NBF_4-Me_xO_y$ с нанокристаллическими оксидами. Такие электролиты могли бы найти применение в твердотельных электрохимических устройствах. В настоящей работе проведен синтез и исследование проводимости композиционных твердых электролитов $(C_4H_9)_4NBF_4 - \gamma-Al_2O_3$ с добавкой оксида $\gamma-Al_2O_3$, обладающего величиной удельной поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль $(C_4H_9)_4NBF_4$ синтезировали из 0.1 М водных растворов тетра-н-бутиламмонийбромид (чистота 99%) и тетрафторборной кислоты (чистота 99.9%) по реакции:



Продукт осаждали выпариванием раствора, перекристаллизовывали и сушили при $120^\circ C$.

Оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ (удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$, спецификация ИКТ-02-6М, производство Catalyst Inc., Новосибирск, Россия) был предварительно выдержан при $600^\circ C$ в течение 2 ч для дегидратации.

Композиты $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-x\gamma-Al_2O_3$ (где x – мольная доля) были приготовлены из предварительно дегидратированных компонентов. Исходные компоненты были смешаны в расчетных соотношениях в агатовой ступке в сухом перчаточном боксе. Полученные смеси были нагреты в вакуумном сушильном шкафу до $180^\circ C$, после чего выдерживались при данной температуре в течение 1 ч, после чего были охлаждены до комнатной температуры. Термические свойства соединений были изучены на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC-200 F3

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

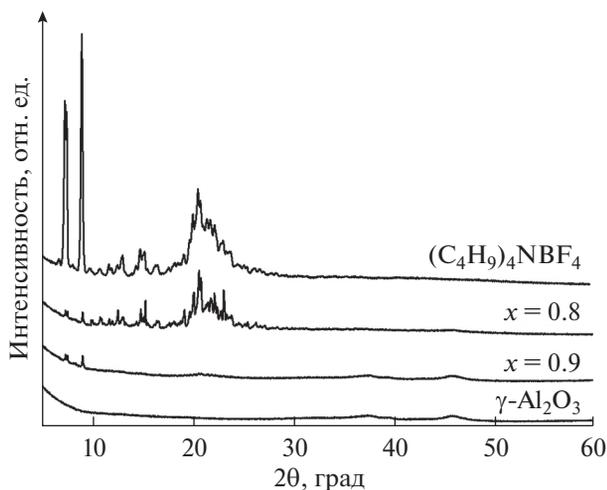


Рис. 1. Рентгенограммы исходных соединений и композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$.

Maia (скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$). Структурные свойства полученных соединений были исследованы методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении. Образцы представляли собой таблетки, спрессованные под давлением 3.5 МПа вместе с двумя порошковыми серебряными электродами. Измерения проводили в вакууме 5×10^{-2} торр в диапазоне температур $30-160^\circ\text{C}$ на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот 30 Гц–1 МГц. Проводимость рассчитывалась путем анализа годографов импеданса в координатах Найквиста $Z''-Z'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа композитов $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$. Из представленных дифрактограмм видно, что при $x = 0.8$ интенсивность рефлексов, соответствующих тетрафторборату тетрабутиламмония заметно снижается по сравнению с чистым соединением, а при концентрации $x = 0.9$ рефлексы ионной соли практически отсутствуют.

Термический анализ

Исследование термических свойств композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что с увеличением концентрации добавки наблюдается уменьшение эндотермического теплового эффекта плавления ионной соли, вплоть до его полного исчезновения при $x = 0.9$ (рис. 2). Отсутствие тепловых эффектов в композитах с $x \geq 0.9$ свидетельствует о

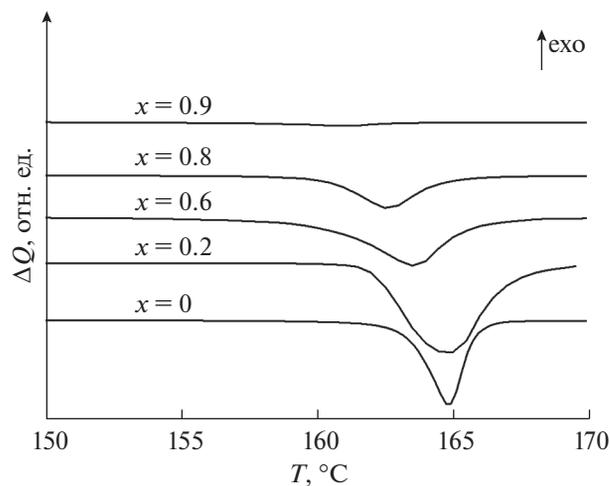


Рис. 2. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии чистой ионной соли и композитов с различной концентрацией оксида алюминия.

том, что вся ионная соль находится в нехарактерном для тетрафторбората тетрабутиламмония аморфном состоянии. Подобный эффект наблюдался ранее в композиционных твердых электролитах, содержащих гетерогенную добавку с величиной удельной поверхности более $200 \text{ м}^2/\text{г}$: $RbNO_3-A$ ($A=Al_2O_3$ [2], SiO_2 [3]), $CsHSO_4-SiO_2$ [4], $AgI-Al_2O_3$ [5–8] $LiClO_4-A$ ($A = Al_2O_3$ [9], MgO [10]), $(CH_3)_2NH_2Cl-Al_2O_3$ [11]. С увеличением количества оксида алюминия в композитах наблюдается смещение эндотермических пиков плавления ионной соли в область низких температур. Данный эффект может быть обусловлен размерным эффектом [12]. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии композитов хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и подтверждают предположение о том, что ионная соль находится на поверхности гетерогенной добавки в аморфном состоянии.

Ионная проводимость

Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ представлена на рис. 3а. Политермы проводимости для наглядности приведены в координатах $\lg(\sigma)-1/T$. Проводимость чистого тетрабутиламмония тетрафторбората изменяется на два порядка (от 10^{-8} до $10^{-6} \text{ См}/\text{см}$) в диапазоне температур $70-130^\circ\text{C}$. При температурах выше 145°C наблюдается резкий скачок проводимости, связанный плавлением ионной соли. Гетерогенное допирование оксидом алюминия приводит к заметному росту ионной проводимости. Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах нагрев–охлаждение, что свидетельствует о том, что проводимость обусловлена ионами соли, а не протонами

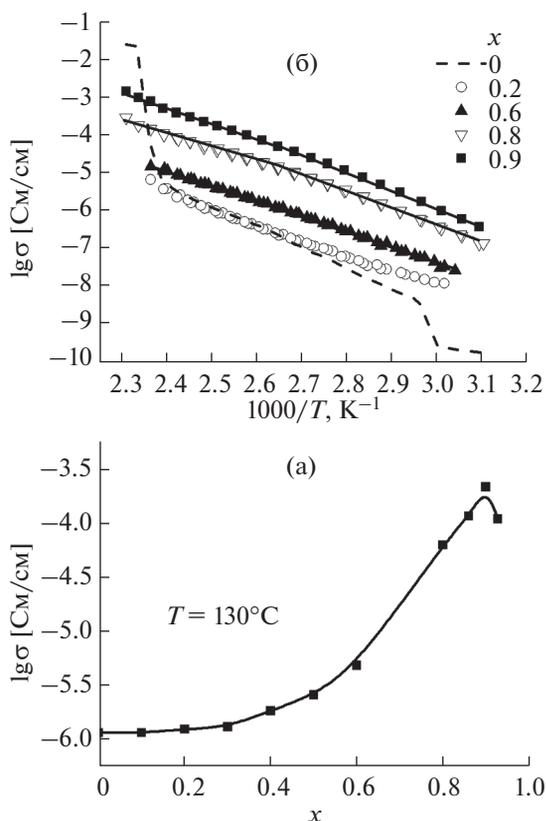


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ (а) и изотерма проводимости при $T = 130^\circ C$ (б).

возможной сорбированной на поверхности композитов воды. Изотерма проводимости $\sigma(x)$ приведена на рис. 3б. Максимум ионной проводимости приходится на композиты с $x \sim 0.9$ мол. доли $\gamma-Al_2O_3$. Удельная проводимость достигает значения 7.2×10^{-4} См/см при $150^\circ C$ для композита $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. При $x = 0.8$ и 0.9 кривые зависимости проводимости – не линейны во всей области температур. При температурах выше $100^\circ C$ наблюдается уменьшение угла наклона кривой проводимости. Параметры ионной проводимо-

сти приведены в табл. 1. Значения рассчитывались из уравнения Аррениуса $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$ (A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости) в области температур $100-140^\circ C$.

Относительное изменение проводимости в максимуме составляет $\sigma/\sigma_0 = 1.3 \times 10^2$ и 2.5×10^2 при 140 и $100^\circ C$ соответственно. Гетерогенное допирование приводит к снижению энергии активации проводимости в области температур $100-140^\circ C$. Согласно результатам термического и рентгенофазового анализов, в композитах $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ при концентрациях $x < 0.9$ наблюдается как размерный эффект, так и аморфизация ионной соли на поверхности оксида. При концентрации $x \geq 0.9$ ионная соль переходит в аморфное состояние. Согласно работам [13–15], наиболее сильный эффект от гетерогенного допирования ионной соли нанокристаллическими оксидными добавками наблюдается для композитов, в которых вследствие поверхностного взаимодействия происходит аморфизация ионной соли на поверхности оксида. В случае, когда проводимость в композитах реализуется вдоль границы раздела фаз, максимальный эффект увеличения ионной проводимости наблюдается для композитов с наибольшим количеством межфазных границ “ионная соль/оксид”, что соответствует объемному соотношению ионная соль/оксид $\sim 1/1$.

На основании данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, была проведена оценка концентраций кристаллической и аморфной фаз в зависимости от количества оксидной добавки. Расчет проводился в рамках модели кубических блоков, согласно которой композит может быть представлен в виде плотноупакованных частиц ионной соли и оксида с равномерным распределением между компонентами.

Для оценки были использованы следующие уравнения [15]:

$$f_s = \beta 2(\lambda/L_A) f(1-f), \quad (1)$$

$$f_b = 1 - f - f_s = [1 - f\beta 2(\lambda/L_A)](1-f), \quad (2)$$

Таблица 1. Параметры ионной проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$

Соединение	σ_{100} , См/см	σ_{140} , См/см	$E_{акт}^*$, эВ	$\lg(A, \text{Cm K/cm})$
$(C_4H_9)_4NBF_4$	1.33×10^{-7}	3.07×10^{-6}	1.06 ± 0.02	10.05
$0.8(C_4H_9)_4NBF_4-0.2Al_2O_3$	1.67×10^{-7}	2.86×10^{-6}	0.96 ± 0.02	8.80
$0.4(C_4H_9)_4NBF_4-0.6Al_2O_3$	8.93×10^{-7}	9.57×10^{-6}	0.84 ± 0.02	7.83
$0.2(C_4H_9)_4NBF_4-0.8Al_2O_3$	9.51×10^{-6}	8.65×10^{-5}	0.76 ± 0.02	7.82
$0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$	3.48×10^{-5}	4.13×10^{-4}	0.79 ± 0.02	8.73

* Температурный диапазон $100-140^\circ C$.

где f_b – объемная доля оксидной добавки, f_s – объемная доля аморфной фазы ионной соли, L_A – размер частицы оксида, λ – толщина межфазного аморфного слоя ионной соли, β – геометрический параметр (для кубической частицы – $\beta \approx 3$ при $\lambda/L_A \ll 1$). Объемные доли компонентов композита были рассчитаны исходя из значений плотности $(C_4H_9)_4NBF_4$ и $\gamma-Al_2O_3$ ($\rho((C_4H_9)_4NBF_4) = 1 \text{ г/см}^3$, $\rho(\gamma-Al_2O_3) = 3.7 \text{ г/см}^3$).

Расчеты показали, что при концентрации оксида алюминия ~0.43 объемной доли (что соответствует 0.9 мол. доли) практически вся ионная соль находится в аморфном состоянии. Полагая размер зерна оксида алюминия ~10 нм (оценка проведена исходя из удельной площади поверхности оксида), можно оценить толщину межфазного аморфного слоя $(C_4H_9)_4NBF_4$ $\lambda \approx 3$ нм. Согласно литературным данным, размеры ионов $(C_4H_9)_4N^+$ и BF_4^- составляют 0.84 и 0.48 нм соответственно [16]. Таким образом, можно предположить, что композит представляет собой плотноупакованный ансамбль частиц оксида алюминия, покрытых тетрафторборатом тетрабутиламмония толщиной в 1–2 монослоя.

Согласно оценке концентраций аморфной и кристаллической фаз тетрабутиламмония тетрафторбората, в композитах $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$, при $x \sim 0.9$ ионная соль находится в аморфном состоянии, что соответствует максимальному количеству границ раздела фаз “ионная соль/оксид”. Таким образом, предполагая, что ионный перенос осуществляется вдоль межфазных границ, максимум ионной проводимости должен приходиться на композит состава $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. Это согласуется с результатами исследования проводимости от состава композита (рис. 3б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы композиционные твердые электролиты $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ и исследованы их термические, структурные и электропроводящие свойства. Проводимость композитов проходит через максимум при $x \sim 0.9$ и достигает значения $7.2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ при 150°C для композита $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. Отсутствие теплового эффекта при температуре плавления ионной соли, а также отсутствие рефлексов тетрабутиламмония тетрафторбората на дифрактограмме для композита, показывающего высокую ионную проводимость, свидетельствуют о том, что при $x \geq 0.9$ $(C_4H_9)_4NBF_4$ находится в аморфном состоянии, и ионный перенос осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № FWUS-2021-0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров, Н.Ф., Исакова, А.А., Булина, Н.В., Герасимов, К.Б., Слободюк, А.Б., Кавун, В.Я. Ионная проводимость пластической фазы органической соли $[(C_4H_9)_4N]BF_4$. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 564. [Uvarov, N.F., Iskakova, A.A., Bulina, N.V., Gerasimov, K.B., Slobodyuk, A.B., and Kavun, V.Ya., Ion conductivity of the plastic phase of the organic salt $[(C_4H_9)_4N]BF_4$, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 491.]
2. Uvarov, N.F., Vanek, P., Yuzyuk, Yu.I., Zelezny, V., Studnicka, B.B., Bokhonov, B.B., Dulepov, E., and Petzelt, J., Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $RbNO_3-Al_2O_3$ nanocomposites, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 90, p. 201.
3. Lavrova, G.V., Ponomareva, V.G., and Uvarov, N.F., Nanocomposite ionic conductors in the system $MeNO_3-SiO_2$ ($Me = Rb, Cs$), *Solid State Ionics*, 2000, vols. 136–137, p. 1285.
4. Ponomareva, V.G., Uvarov, N.F., Lavrova, G.V., and Hairetdinov, E.F., Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4-SiO_2$ system, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 90, p. 161.
5. Uvarov, N.F., Shastry, M.C.R., and Rao, K.J., Structure and ionic transport in aluminum oxide containing composites, *Rev. Solid State Sci.*, 1990, vol. 4, p. 61.
6. Uvarov, N.F., Hairetdinov, E.F., and Bratel, N.B., *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 573.
7. Uvarov, N.F., Vanek, P., Savinov, M., Zelezny, V., Studnicka, J., and Petzelt, J., Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in $AgI-Al_2O_3$ composites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 127, p. 253.
8. Tadanaga, K., Imai, K., Tatsumisago, M., and Minami, T., Preparation of $AgI-Al_2O_3$ composites with high ionic conductivity using Al_2O_3 aerogel and xerogel, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 4061.
9. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Yu. G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes $LiClO_4-Al_2O_3$, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
10. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $LiClO_4-MgO$. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 755. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Electrochemical properties of composition solid electrolytes $LiClO_4-MgO$, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 707.]
11. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф., Герасимов, К.Б., Исакова, А.А., Матейшина, Ю.Г. Физико-химиче-

- ские свойства композитов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 936. [Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakova, A.A., and Mateishina, Yu.G., Physicochemical properties of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 834.]
12. Uvarov, N.F. and Vanek, P., Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites, *J. Mater. Synthesis and Processing*, 2000, vol. 8, p. 319.
 13. Wasserman, B., Martin, T.P., and Maier, J., Electrical properties of the hexagonal modification of lithium iodide, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 1514.
 14. Maier, J., Defect chemistry in heterogeneous systems, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 75, p. 139.
 15. Уваров, Н.Ф., Болдырев, В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 307. [Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Reviews*, 2001, vol. 70, p. 265.]
 16. Sun, G, Song, W., Liu, X., Long, D. Qiao, W., and Ling, L., Capacitive matching of pore size and ion size in the negative and positive electrodes for supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 9248.

МИКРОТРУБЧАТЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА¹

© 2021 г. И. В. Ковалев^{a, b}, И. А. Мальбахова^a, А. М. Воробьев^a, Т. А. Борисенко^a,
М. П. Попов^{a, *}, А. А. Матвиенко^a, А. И. Титков^a, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: popov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

После доработки 01.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

В настоящей работе приведены результаты исследования газовой проницаемости микротрубчатых кислород- и водород-проницаемых мембран. Для микротрубчатых кислород-проницаемых мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ впервые изучено влияние серебряного катализатора при использовании нового метода нагрева. Альтернативные водород-проницаемые мембраны на основе металлического никеля изготовлены из оксида никеля методом фазовой инверсии с последующим восстановлением в водороде.

Ключевые слова: перовскиты, никель, мембраны, кислородный обмен, водородная проницаемость

DOI: 10.31857/S0424857021100078

ВВЕДЕНИЕ

Эффект газовой проницаемости был обнаружен более сотни лет назад [1], однако его исследование до сих пор представляет интерес. В классическом варианте [2] процесс диффузионной газовой проницаемости через мембрану описывается согласно следующей схеме: физадсорбция → хемосорбция → абсорбция → твердофазная диффузия и зеркальные процессы на обратной стороне мембраны. В зависимости от природы газа и материала мембраны газовая диффузия может протекать с аномальной для твердых тел скоростью, что находит применение в различных отраслях инженерной мысли. Одними из наиболее интересных, с прикладной точки зрения, являются (1) кислород- и (2) водород-проницаемые мембраны.

(1) Материалами для кислород-проницаемых (КП) мембран, как правило, являются перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП). КП-мембраны находят применение в различных инновационных технологиях [3–5], например, сепарации кислорода из воздуха с помощью ион-транс-

портных мембран, которые легко интегрируются в высокотемпературные процессы: каталитической конверсии природного газа в синтез-газ [6]; окислительного пиролиза метана с получением ацетилена [7]; эффективного сжигания топлива с утилизацией углекислого газа [8], а также конверсии химической энергии топлива в электрическую энергию с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [9].

(2) Традиционным материалом для водород-проницаемых (ВП) мембран является палладий. ВП-мембраны используют в процессах, где требуется водород исключительной чистоты без наличия серосодержащих соединений и оксида углерода(II) [10]. Ввиду высокой стоимости палладия в настоящее время ведутся разработки по созданию альтернативных ВП-мембран. Одним из наиболее перспективных материалов для данных целей является никель. Преимуществом никелевых мембран является не только значительно низкая стоимость материала, но и высокая устойчивость к воздействию отравляющих веществ [11]. Однако водородная проницаемость никелевых мембран намного ниже, чем у мембран на основе палладия при аналогичных рабочих температурах, поскольку растворимость водорода и коэффициент диффузии твердой фазы в никеле намного ниже, чем палладия [11].

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

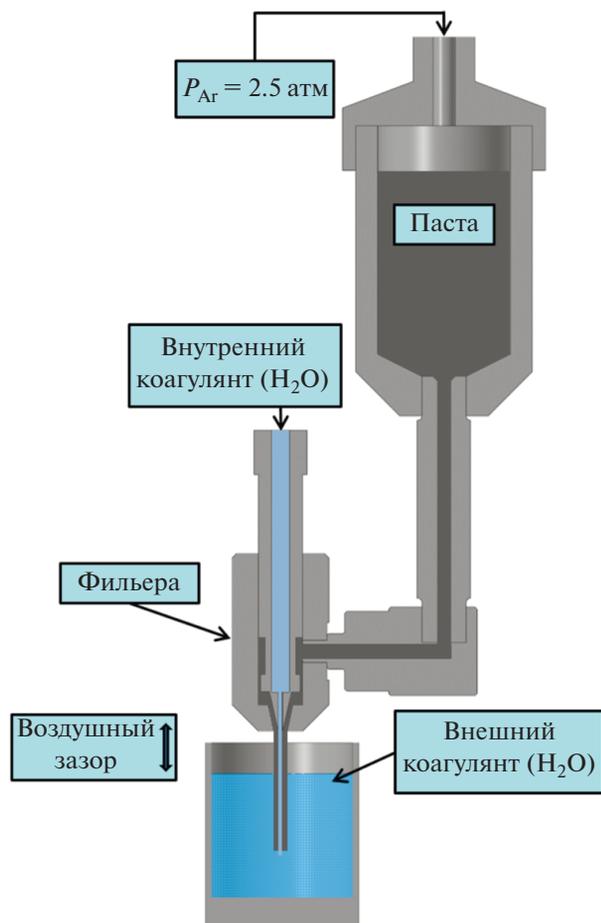


Рис. 1. Схема получения микротрубчатых мембран методом фазовой инверсии.

Для увеличения газовой проницаемости мембран применяют различные стратегии, основанные на:

- созданию мембраны с определенной микро- и макроструктурой [12]. Для формирования архитектуры мембраны применяют метод фазовой инверсии для получения мембран в виде микротрубок с высокой пористостью (вплоть до 50 об. %) и тонким газоплотным слоем (до десятков микрон). Как правило, формование мембран в микротрубчатой (МТ) форме приводит к заметному повышению удельных функциональных характеристик [12, 13];

- модификации мембраны при помощи катализатора. Известно, что нанесение на поверхность кислород-проницаемой мембраны серебряного катализатора приводит к увеличению кислородных потоков [14].

В данной работе проведен синтез кислород- и водород-проницаемых мембран в форме микро-

трубок. Проведено исследование влияния модификации поверхности КП-мембраны каталитически активным материалом на кислородную проницаемость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление мембран

Порошки состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ (BSCFM5) для КП-мембраны были получены керамическим методом при смешении реагентов в стехиометрических соотношениях в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 1.5 мин в этиловом спирте, из расчета 1 мл спирта на 1 г конечного продукта. В качестве реагентов использовали нитрат бария, оксиды железа, молибдена, кобальта и карбонат стронция. Все порошки были предварительно просушены в печи при $600^{\circ}C$ в течение 5 ч. После смешения полученный порошок традиционно прокаливали в печи при температуре $900^{\circ}C$ в течение 6 ч для частичного удаления побочных продуктов и увеличения удельной площади реакции, затем снова помещали в АГО-2 для измельчения и гомогенизации в течение 10 мин.

Микротрубчатые мембраны были получены методом фазовой инверсии. Для приготовления пасты смешивали порошок-прекурсор (BSCFM5 – для КП-мембран, NiO – для ВП мембран), растворитель (N-метил-2-пирролидон) и связующее (полисульфон) в массовом соотношении 10 : 4 : 1 соответственно, а затем диспергировали с помощью вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) со скоростью 1500 об/мин в течение 1 ч с дальнейшей дегазацией при 300 об/мин в течение 1 ч. Полученную пасту выдавливали через фильеру в емкость с водой, воздушный зазор ≈ 1 см. Схема процесса получения представлена на рис. 1. Полученные заготовки выдерживали в дистиллированной воде сутки для удаления остатков растворителя, после высушивали при $120^{\circ}C$ в течение 1 ч.

После сушки трубки для КП-мембран спекали в печи в воздушной атмосфере при $1160\text{--}1170^{\circ}C$ в течение 6 ч, с температурной полкой на $450^{\circ}C$ длительностью 2 ч для выгорания остаточного органического связующего; скорость нагрева $V_n = 250^{\circ}C/ч$; скорость охлаждения выбирали равной скорости нагрева.

Для восстановления заготовок из оксида никеля(II), полученных методом фазовой инверсии, до никелевых микротрубчатых мембран, использовали программируемое спекание при температурах $600\text{--}1100^{\circ}C$ со скоростью нагрева $50\text{--}300^{\circ}C/ч$ и скоростью охлаждения $300^{\circ}C/ч$

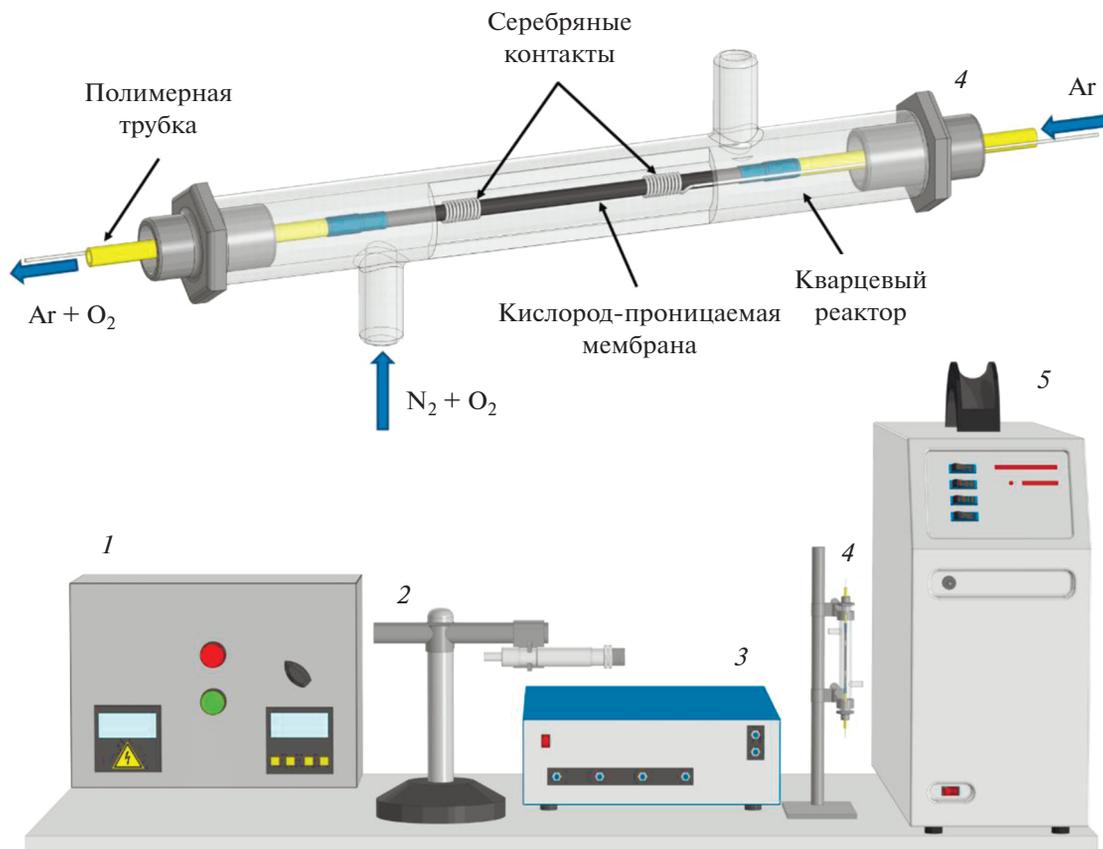


Рис. 2. Установка для изучения высокотемпературной кислородной проницаемости микротрубчатых мембран: 1 – источник тока; 2 – пирометр; 3 – смеситель газов; 4 – реактор; 5 – масс-спектрометр.

в восстановительной среде 5% водорода–95% аргона.

Для проведения синтеза никелевых мембран методом частичного окисления–восстановления использовали никелевые капилляры из полуфабрикатного никеля марки НП2. Капилляры частично окисляли в высокотемпературной печи ПВК-1,6 при температуре 1200°C, а затем полученные заготовки восстанавливали в трубчатой печи в восстановительной среде 5% водорода–95% аргона при температуре 600°C в течение 1 ч, со скоростями нагрева и охлаждения 200°C/ч.

Приготовление серебряных чернил

Наночастицы серебра для получения серебряного катализатора на поверхности КП-мембран были синтезированы восстановлением в высококипящих спиртах по методике, описанной в [15]. Затем полученные частицы суспендировали в ацетоне с образованием коллоидного раствора [16]. Приготовленные серебряные чернила различной концентрации наносили аддитивно-экс-

трузионным методом с последующим термическим отжигом.

Характеризация образцов

Морфологию полученных мембран исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ-1000 (Hitachi, Япония).

Газоплотность мембран была определена при помощи коммерческого люминесцентного пенетранта NORD-TEST ROT 3000 (Helling, Германия).

Структуру соединений исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), используя высокоскоростной детектор LynxEye (CuK α -излучение). Данные были получены в диапазоне 2θ от 20° до 60° с шагом 0.02°.

Измерение кислородной проницаемости

Установка для измерения кислородной проницаемости изображена на рис. 2. Для проведения экспериментов по изучению кислородной проницаемости использовали мембраны без мо-

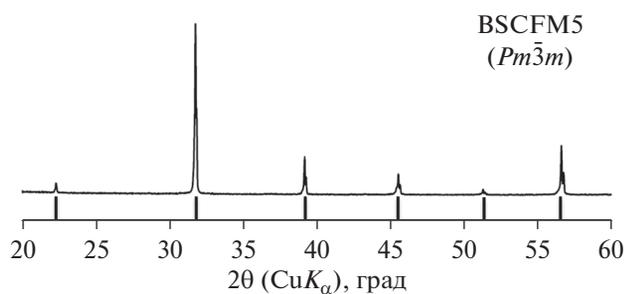


Рис. 3. Рентгенограмма образца BSCFM5.

дификации поверхности и мембраны, на внутреннюю поверхность которых наносили серебряные чернила с концентрацией 10 мас. % по серебру, выбранной как оптимальная. Для измерений мембраны герметизировали полимерными патрубками с двух сторон, на некотором отдалении от краев мембраны наносили токопроводящее покрытие и закрепляли контакты из серебряной проволоки ($R_{\text{зоны нагрева}} \approx 15 \text{ кОм}$), после этого помещали в герметичный кварцевый реактор (4). Внутри мембраны на протяжении эксперимента подавали аргон, с внешней стороны азот и кислород в различных соотношениях в режиме противотока, скорости потоков $J_{\text{in}} = 90 \text{ мл/мин}$ и $J_{\text{out}} = 150 \text{ мл/мин}$ были подобраны ранее экспериментально. Газы подавали с помощью смесителя UFGS-4 (3) (SoLO, Россия). Реактор располагали вертикально, продувочный газ подавали через нижний патрубок для сглаживания градиента температуры по длине реактора. Нагрев осуществляли пропусканием через мембрану переменного электрического тока с помощью источника (1), более подробно описание метода представлено в нашей прошлой работе [17]. Контроль температуры осуществляли с помощью пирометра с обратной связью IGA 300 (2) (IMPAC, Германия). Скорость нагрева $V_{\text{нагр}} = 350^\circ\text{C/ч}$. Концентрацию прошедшего через мембрану кислорода отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 200 (5) (SRS, США). Эксперимент проводили в диапазоне температур $650\text{--}800^\circ\text{C}$ с шагом 50°C . На каждой температуре измеряли концентрацию кислорода в аргоне в диапазоне парциальных давлений кислорода с питающей стороны $0.1\text{--}0.7$ с шагом 0.1 и выдержкой по времени не менее 5 мин на каждом значении, после каждого шага по температуре проводили калибровку масс-спектрометра по воздуху для повышения точности измерений.

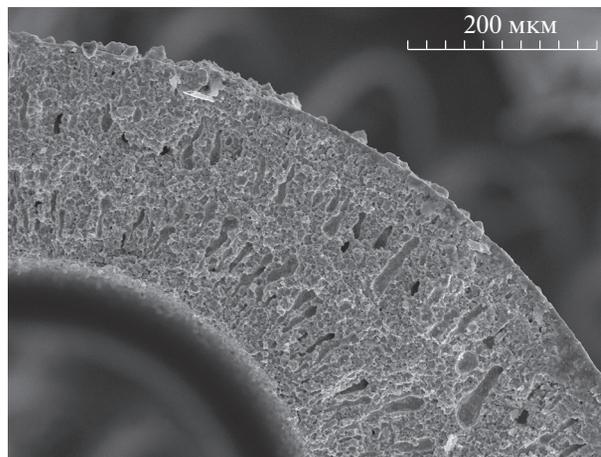


Рис. 4. СЭМ-изображение микроструктуры КП мембран.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кислород-проницаемые мембраны

Для определения структурных параметров порошка оксида BSCFM5 и сравнения с литературными данными использовали метод порошковой дифрактометрии. Согласно полученным данным (рис. 3), структура BSCFM5 описывается пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Полученные данные совпадают с литературными [18] и свидетельствуют о полном протекании твердофазной реакции.

Из характеризованного порошка BSCFM5 методом фазовой инверсии были изготовлены микротрубчатые мембраны (внешний диаметр 3 мм, внутренний диаметр 2.5 мм). Данные СЭМ слома микротрубчатых мембран состава BSCFM5 приведены на рис. 4, где видна развитая микроструктура с наличием finger-like пор и газоплотного слоя, толщину которого можно оценить в $\sim 50 \text{ мкм}$.

На основе изготовленных мембран было получено четыре образца с различной концентрацией нанесенного серебряного катализатора. Сравнительные микрофотографии внутренней поверхности микротрубчатых BSCFM5 мембран с различной концентрацией серебра представлены на рис. 5.

Из сравнительных данных видно, что серебряное покрытие на поверхности мембраны является неравномерным вплоть до использования чернил с 10 мас. % серебра. Таким образом, в дальнейшей работе были изучены МТ-мембраны двух типов: без модификации поверхности и с серебряным катализатором, полученным с использованием наиболее концентрированных чернил.

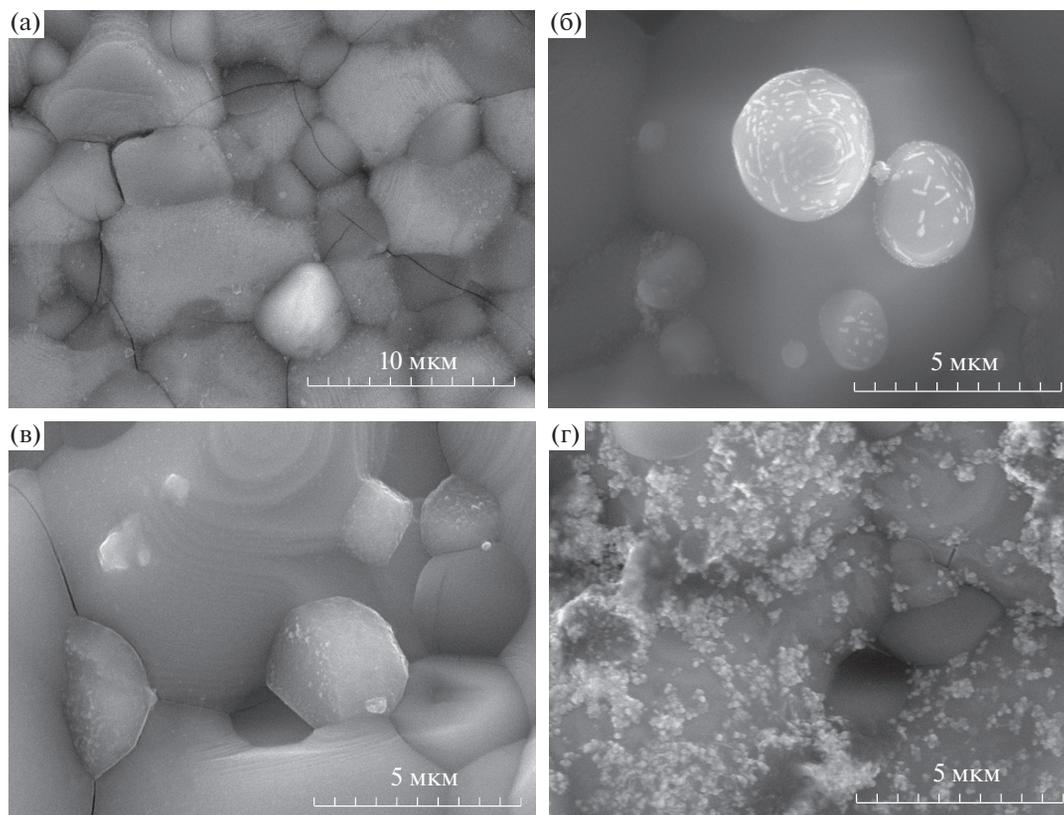


Рис. 5. СЭМ поверхности мембраны: (а) без серебряного покрытия; (б) с нанесенными чернилами концентрации 2; (в) 5; (г) 10 мас. %.

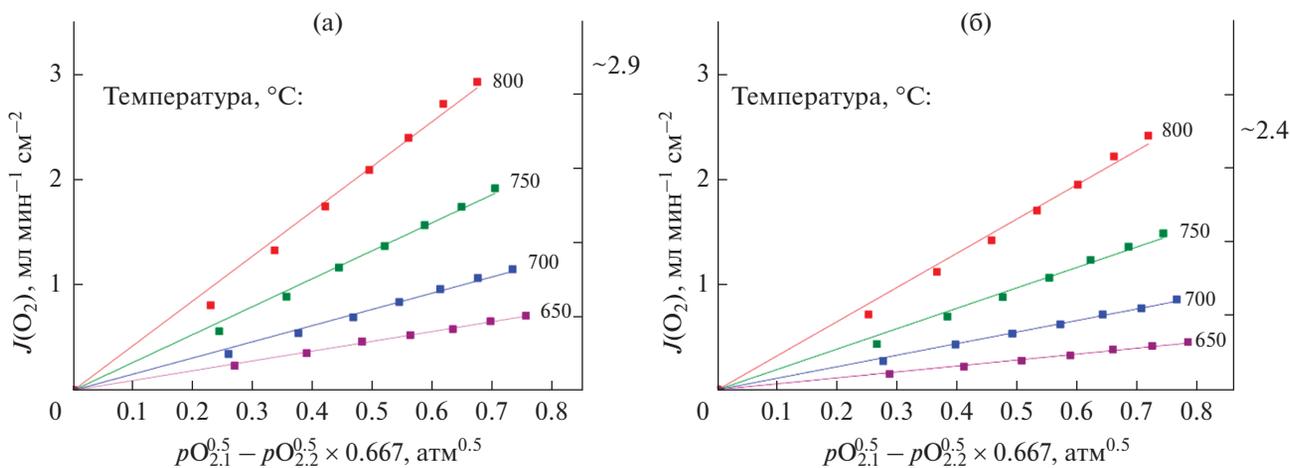


Рис. 6. Линеаризация данных кислородных потоков, полученных на (а) немодифицированной мембране и (б) мембране с серебряным покрытием.

Эксперимент по изучению кислородной проницаемости показал, что в среднем величина удельных кислородных потоков на модифицированной мембране в 1.3 меньше, чем на мембране без нанесения серебряного покрытия (рис. 6). Рассчитанная

на основании анализа кислородных потоков энергия активации составила 96 ± 1 кДж/моль для модифицированной мембраны, тогда как энергия активации на немодифицированной мембране того же состава 84 ± 3 кДж/моль (рис. 7).

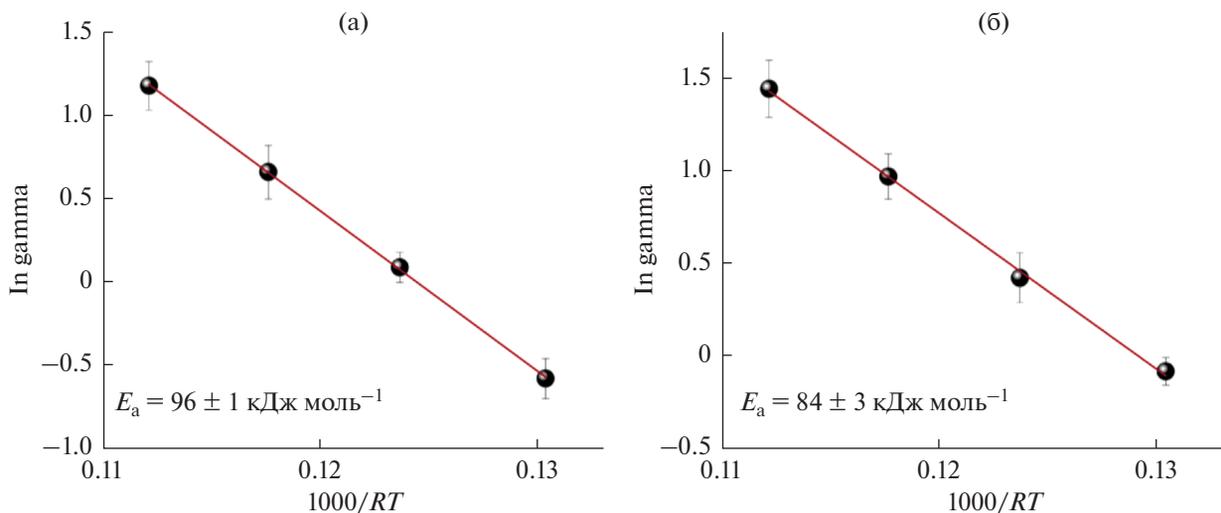


Рис. 7. Аррениусовские графики для: (а) немодифицированной мембраны; (б) мембраны с серебряным покрытием.

Чтобы разобраться в причинах полученных результатов, нами были проведены элементный и рентгеноструктурный анализы рабочей области модифицированной мембраны после эксперимента, по результатам которых наличие серебра не было установлено, однако незначительное его количество было обнаружено качественным химическим анализом, что говорит о существенном снижении концентрации серебра в сравнении с начальным состоянием поверхности. Такое изменение мы связываем с экстремальными условиями проведения эксперимента: высокие значения температуры, потока продувочного газа, а также плохая адгезия серебра к керамике. Наши предположения подтверждаются экспериментально, что наблюдается из представленных СЭМ микрофотографий, сделанных после экспериментов с изменением таких параметров, как подача продувочного газа и температура. На представленных снимках по длине мембраны наблюдается предсказанный унос серебра, что выражается в изменении концентрации частиц серебра по длине рабочей поверхности в направлении подачи продувочного газа (рис. 8).

Различие в величине удельных кислородных потоков, на наш взгляд, обусловлено тем, что серебро, концентрируясь по границам зерен, снижает количество активных центров, препятствуя переносу кислорода. Различия в энергиях активаций незначительны и могут быть обусловлены множеством факторов, в том числе различием в длине рабочей области исследуемых мембран, прямое влияние на эффективную энергию активации которого было обнаружено ранее [19].

Водород-проницаемые мембраны

При получении никелевых водород-проницаемых мембран методом фазовой инверсии использовали два подхода — восстановление мембран с использованием предварительного отжига при температуре 1400°C и без него. Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что при восстановлении предварительно отожженных заготовок из оксида никеля(II) в диапазоне температур 600–1100°C (скорость нагрева 50°C/ч) не достигается газоплотность образцов (рис. 9). Это связано с тем, что при восстановлении оксида никеля(II) до металлического никеля теряется около 40% объема с образованием высокой пористости [20]. При достаточной высокой скорости нагрева пористость не успевает трансформироваться из открытой в закрытую.

Для предотвращения повышенной пористости было решено уменьшить скорость нагрева заготовки из оксида никеля(II) при восстановлении. Результаты электронной микроскопии (рис. 10) и тест на газоплотность при помощи пенетранта определили, что снижение скорости нагрева позволяет достичь полной газоплотности никелевой мембраны.

При разработке метода получения никелевых ВП-мембран методом частичного окисления—восстановления промышленных капилляров предполагалось, что два фронта окисления капилляра идут параллельно и навстречу друг другу. При дальнейшем восстановлении частично окисленного никелевого капилляра ввиду потери объема при переходе из NiO в Ni будет образовываться пористый слой на поверхности, который будет способствовать повышенной диффузии водорода

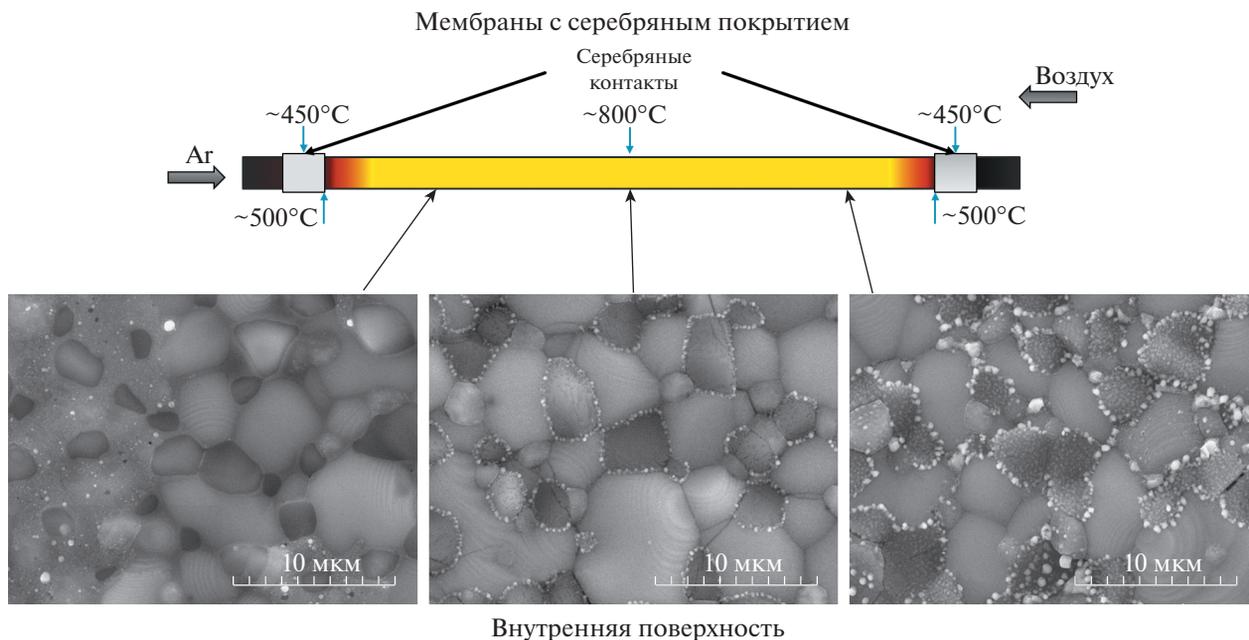


Рис. 8. СЭМ распределения серебра на поверхности мембраны после эксперимента.

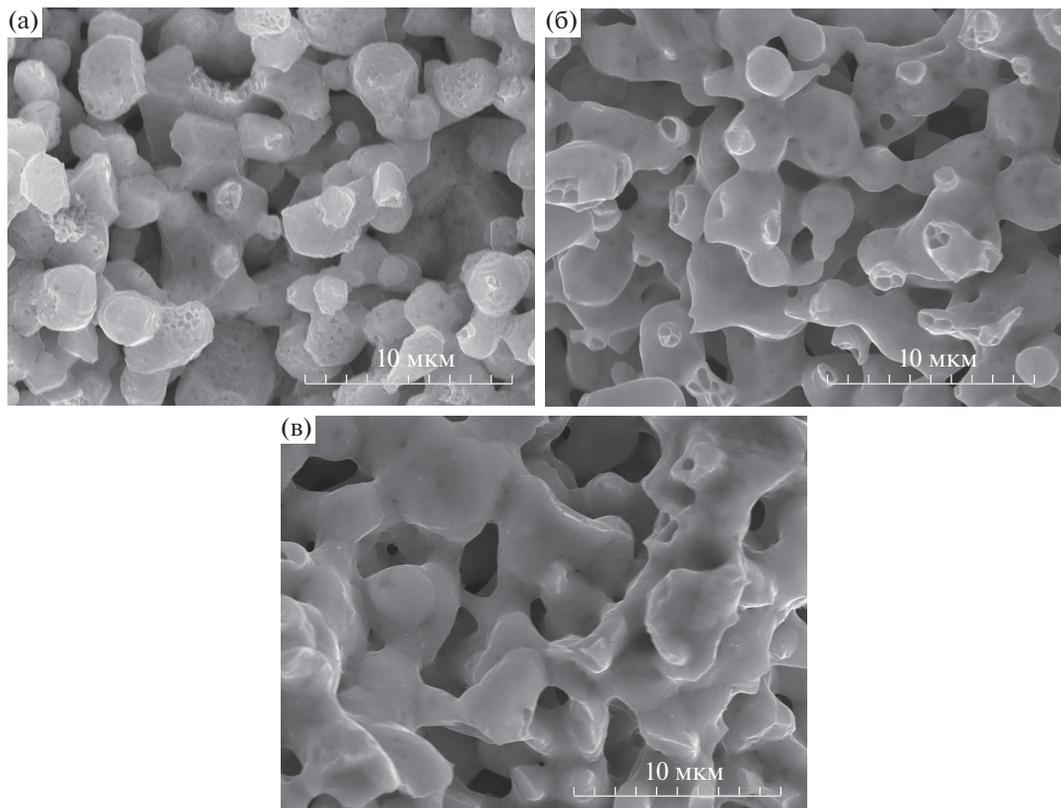


Рис. 9. Микроснимки никелевых мембран, полученных методом фазовой инверсии с предварительным отжигом при разных температурах восстановления (скорость нагрева 50°C/ч): 600 (а), 800 (б), 1000°C (в).

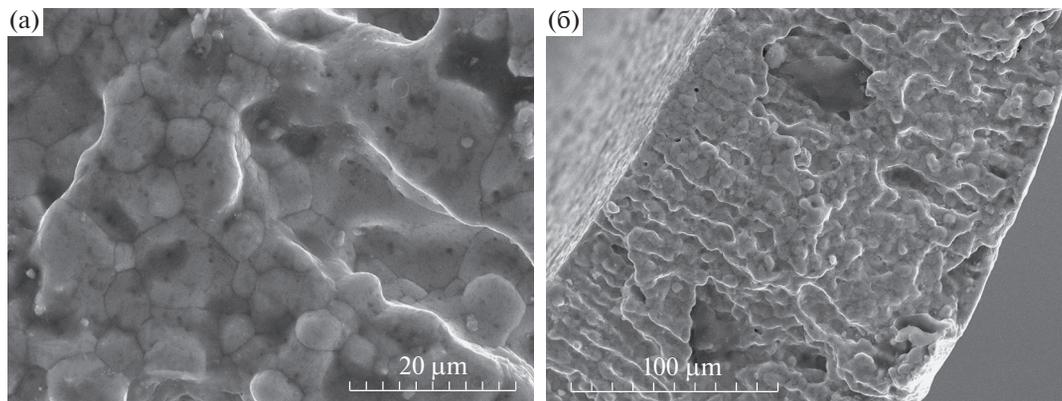


Рис. 10. Микроснимки никелевой мембраны, полученной методом фазовой инверсии без предварительного отжига при температуре восстановления 1100°C (скорость нагрева $50^{\circ}\text{C}/\text{ч}$).

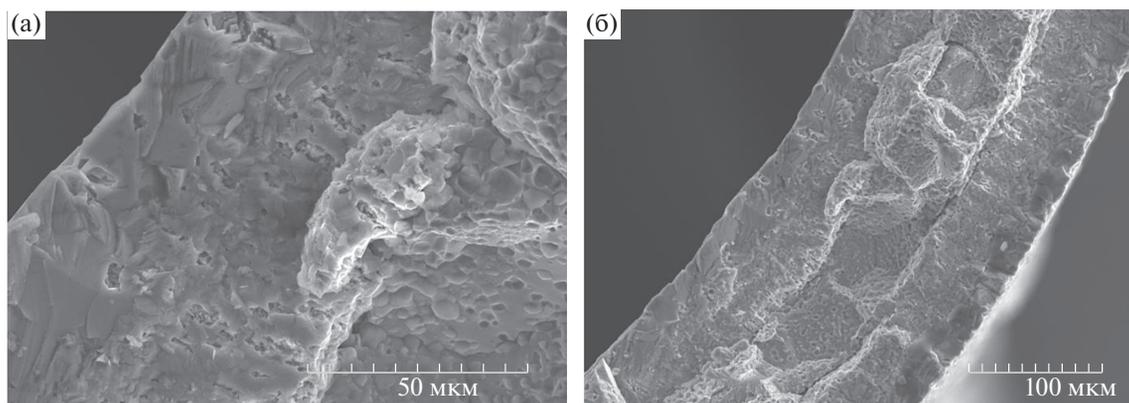


Рис. 11. Микроснимки никелевой мембраны, полученной методом частичного окисления–восстановления при температуре окисления 1150°C и температуре восстановления 600°C .

через мембрану. При проведении эксперимента по получению мембраны данным методом было показано, что итоговый продукт представляет из себя трубчатую трехслойную структуру, у которой внешние слои более пористые, чем сердцевина мембраны (рис. 11). При этом тест на газоплотность показывает, что данные мембраны не являются газоплотными.

Механизм окисления никеля хорошо установлен [21, 22]. Рост слоя оксида происходит преимущественно за счет диффузии катионов никеля и переноса электронов через слой оксида. Взаимодействие кислорода на внешней поверхности оксида приводит к образованию вакансий никеля. Вакансии никеля диффундируют к границе раздела металл/оксид, что соответствует диффузии никеля в обратном направлении. В результате ок-

сид растет на внешней поверхности (оксид–газ), а вакансии накапливаются в металле, что и является причиной образования пор в продукте реакции. После стадии окисления образуется два слоя оксида и слой недоокисленного металла между ними. Толщина слоев контролируется временем реакции. Наблюдается характерная для диффузионных процессов корневая зависимость толщины оксида от времени реакции [22]. На стадии восстановления в водороде оксид превращается в пористый металл. Уменьшение объема при реакции реализуется в виде лабиринта пор. Размер пор сильно зависит от температуры и концентрации водорода [23]. Пористые слои металла являются газопроницаемыми и в результате образуется мембрана, состоящая из двух пористых слоев и сплошного слоя исходного металла между ними.

Однако в данной работе было обнаружено, что в слое оставшегося, недоокисленного металла поры расположены преимущественно вдоль границ зерен. Также на границах зерен в этом слое наблюдаются небольшие выделения фазы оксида. Можно предположить, что нарушение газоплотности мембраны связано с образованием сквозных каналов или трещин вдоль границ зерен в слое недоокисленного металла после цикла окисления—восстановление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что использование серебра в качестве поверхностного катализатора кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью приводит к снижению удельных кислородных потоков, а также не влияет на энергию активацию процесса. Ко всему прочему, серебряное покрытие является крайне нестабильным в рабочих условиях эксплуатации данных мембран, что также является аргументом против использования серебра как катализатора.

Показано, что метод обратной фазовой инверсии с контролируемым спеканием позволяет получать газоплотную никелевую водородселективную мембрану. Полная газоплотность достигается при спекании заготовки из оксида никеля(II) при температуре 1100°C со скоростью нагрева 50°C/ч. Установлено, что метод частичного окисления—восстановления промышленных капилляров не позволяет синтезировать никелевые мембраны, удовлетворяющие необходимым условиям для водородселективных мембран.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002) и (проект FWUS-2021-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cailletet, L., First report of H embrittlement of metals, 1864, *Compt. Rend.*, vol. 58, p. 327.
2. Wang, J., On the Diffusion of Gases through Metals, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1936, vol. 32, p. 657.
3. Pena, M.A. and Fierro, J.L.G., Chemical structure and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, p. 1981.
4. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., and Lin, Y.S., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 320, p. 13.
5. Marques, F.M.B., Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Shaula, A.L., Kovalevsky, A.V., and Yaremchenko, A.A., Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1697.
6. Pei, S., Kleefisch, M., Kobylinski, T.P., Faber, J., Udovich, C.A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R.L., and Poeppel R.B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, vol. 30, p. 201.
7. Ten Elshof, J.E., van Hassel, B.A., and Bouwmeester, H.J.M., Activation of methane using solid oxide membranes, *Catal. Today*, 1995, vol. 25, p. 397.
8. Leo, A., Liu, Sh., and Diniz da Costa, J.C., Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2009, vol. 3, p. 357.
9. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani K., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
10. Tarasov, B.P., Hydrogen energetics: Past, present, prospects, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2007, vol. 77, p. 660.
11. Li, Y., Zhang, M., Chu, Y., Tan, X., Gao, J., Wang, S., and Liu, S., Design of Metallic Nickel Hollow Fiber Membrane Modules for Pure Hydrogen Separation, *AIChE J.*, 2018, vol. 64, no. 1, p. 1.
12. Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ion.*, 2017, vol. 312, p. 73.
13. Popov, M.P., Bychkov, S.F., Bulina, N.V., and Nemudry, A.P., In situ high-temperature X-Ray diffraction of hollow fiber membranes under operating conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 1717.
14. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., Lin, Y., and Diniz da Costa, J.C., Mixed ionic-electronic conducting ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membrane. Sci.*, 2009, vol. 340, p. 148.
15. Titkov, A.I., Logutenko, O.A., Gerasimov, E.Yu., Shundrina, I.K., Karpova, E.V., and Lyakhov, N.Z., Synthesis of silver nanoparticles stabilized by carboxylated methoxypolyethylene glycols: The role of carboxyl terminal groups in the particle size and morphology, *J. Incl. Phenom. Macro.*, 2019, vol. 94, p. 287.
16. Malbakhova, I.A., Titkov, A.I., Uvarov, N.F., and Ulihin, A.S., Synthesis of graphite/Ag/AgCl nanocomposite electrode materials, *Mater. Today: Proceedings*, 2019, vol. 25, p. 398.
17. Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ion.*, 2017, vol. 312, p. 73.

18. Shubnikova, E.V., Bragina, O.A., and Nemudry, A.P., Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, vol. 59, p. 242.
19. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, p. 251.
20. Manukyan, K.V., Avetisyan, A.G., Shuck, C.E., Chaitilyan, H.A., Rouvimov, S., Kharatyan, S.L., and Mukasyan, A.S., Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 28, p. 16131.
21. Jeangros, Q., Hansen, T.W., Wagner, J.B., Dunin-Borkowski, R.E., Hébert, C., Vanherle, C.J., and Hessler-Wyser, A., Oxidation mechanism of nickel particles studied in an environmental transmission electron microscope, *Acta Mater.*, 2014, vol. 67, p. 362.
22. Mrowec, S. and Grzesik, Z., Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, vol. 65, p. 1651.
23. Hidayat, T., Rhamdhani, M.A., Jak, E., and Hayes, P.C. Investigation of Nickel Product Structures Developed during the Gaseous Reduction of Solid Nickel Oxide, *Metall. Mater. Trans. B*, 2009, vol. 40B, p. 462.

УДК 541.136

ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ ПЕРЕМЕННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ОТ ПЕРЕЗАРЯДА¹

© 2021 г. Е. В. Белецкий^а, А. Ю. Кальнин^а, Д. А. Лукьянов^а, М. А. Каменский^а,
Д. В. Анищенко^а, О. В. Левин^а, *

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: o.levin@spbu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

В работе предложено использование полимерного слоя на основе комплекса никеля с лигандом селенового типа для защиты литий-ионных аккумуляторов от перезаряда. Данный полимер обладает переменным сопротивлением и переходит в изолирующее состояние при превышении порогового значения потенциала. Это позволяет предотвратить развитие побочных процессов, таких как разложение электролита на катоде. Работа полимерного слоя была протестирована на модельных системах и в макетах литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: электропроводящие полимеры, катод с положительным температурным коэффициентом, безопасный катод литий-ионного аккумулятора, защита аккумулятора от перезаряда, защита аккумулятора от короткого замыкания

DOI: 10.31857/S0424857021100054

ВВЕДЕНИЕ

В связи с расширением сферы применения и удешевлением энергии, запасаемой в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА), ежегодное производство изделий на их основе возрастает. Помимо применения в качестве источников питания различных портативных бытовых устройств, они активно распространяются для питания средств передвижения (электромобили, электропогрузчики и т.д.) [1]. Удешевление литий-ионных аккумуляторов приводит к сопоставимости стоимости запасаемой в них энергии с традиционными электрохимическими системами типа свинцово-кислотных, никель-кадмиевых, никель-металлогидридных, которые еще до сих пор применяются в сфере специальной и военной техники [2–4].

В связи с этим актуальным является обеспечение безопасности эксплуатации литий-ионных аккумуляторов. Для этого необходимо решение задач по предотвращению перезаряда, переразряда, внутреннего и внешнего короткого замыкания. Эти процессы сопровождаются интенсивным выделением тепла, из-за которого сам аккумулятор может разрушиться и загореться,

приведа к разрушению всего изделия в целом и травматизации потребителей [5, 6].

Перезаряд является проблемой, которая постоянно сопровождает работу литий-ионных батарей. Поэтому достаточно много работ направлено на устранение его негативных последствий. С одной стороны, решение находится в применении внешних устройств – систем контроля и управления (СКУ) [1, 7–9], которые контролируют процессы заряда каждого аккумулятора, входящего в батарею, а с другой – в модификации составных частей аккумулятора [10, 11]. Применение СКУ приводит к увеличению массы, объема, стоимости батареи и сложности управления конечным изделием, особенно, когда речь идет о больших емкостях и высоких напряжениях. Поэтому активно применяется подход, заключающийся в химической модификации компонентов аккумулятора.

На сегодняшний день можно выделить три направления развития систем внутренней защиты: добавки против дендритов, подавляющие образование литиевых дендритов и тем самым предотвращающие внутренне короткое замыкание [12–15]; редокс-шаттл добавки, обеспечивающие электрохимическое шунтирование при превышении порогового значения потенциала и тем самым предотвращающие развитие побочных процессов

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

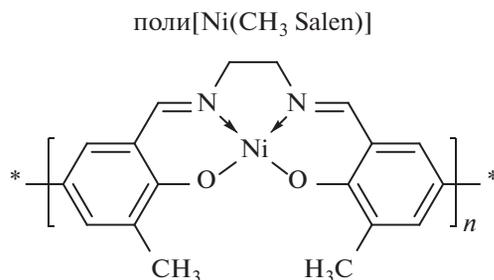


Рис. 1. Структурная формула полимера.

[11, 16–18], и прерыватели перезаряда. Последние добавки относятся к необратимым, и их действие направлено на формирование сигнала для внешнего устройства, которое должно отключать батарею от зарядной цепи. В основном это происходит через обильное газообразование за счет окисления этих веществ или через электрохимическую полимеризацию, приводящую к прекращению работы ЛИА еще до начала теплового разгона. Наиболее типичными представителями являются: ксилол [19], циклогексилбензол [20], дифенил [21]. Недостатками данного направления является то, что после необратимой полимеризации добавки аккумулятор снимается с эксплуатации.

Решение, предлагаемое нами, состоит в создании прерывателя перезаряда в виде полимерного буферного подслоя, который будет располагаться между алюминиевым токоподводом и активной массой катода. Такой буферный подслей представляет собой электропроводящий полимер, проводимость которого меняется в зависимости от потенциала электрода, оставаясь достаточно высокой в рабочем диапазоне потенциалов и резко уменьшаясь при потенциалах, соответствующих перезаряду аккумулятора. Проводящие полимеры можно обратимо допировать посредством инъекции положительного заряда при окислении. При этом они обладают собственной электропроводностью только в частично допированном состоянии, т.е. в том случае, когда материал содержит одновременно и восстановленные, и окисленные фрагменты полимерной цепи. Перенос электрона между этими фрагментами отвечает за возникновение электронной проводимости. Такой перенос невозможен, если в пленке содержатся только восстановленные или только окисленные фрагменты. Среди проводящих полимеров есть такие, которые становятся изоляторами как при полном их дедопировании, так и при полном допировании по завершению фарадеевского процесса заряжения полимерных пленок [22]. Поэтому для создания буферного подслоя может быть использован проводящий полимер, область частичного допирования которого совпадает с рабочим диапазоном потенциа-

лов катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

В работах [23, 24] в качестве таких полимеров мы рассмотрели полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа. Были выявлены зависимости проводимости полимерных пленок от потенциала в ходе *in situ* вольтамперометрических измерений; определен потенциал, после которого уменьшается их электропроводность; установлено влияние заместителей бензольного кольца лиганда на способность к сохранению электропроводности после снятия перезаряда и проведен анализ потенциальной возможности применения полимерных комплексов для защиты аккумуляторов от перезаряда. В данной работе будет исследована возможность использования в качестве буферного подслоя одного из таких комплексов, поли[Ni(CH₃Salen)] (рис. 1).

В случае превышения рабочего диапазона напряжений (перезаряда) функцией буферного подслоя является создание в электрической цепи зарядного устройства нового элемента — сопротивления, на котором будет падать часть напряжения. По мере роста сопротивления при заряде напряжение на входе в аккумулятор будет возрастать до тех пор, пока не достигнет выставленного верхнего зарядного порога, а в случае перезаряда — максимального выходного напряжения зарядного устройства с отключением последнего или выходом на падающий ток (определяется функционалом зарядного устройства). Рост сопротивления в буферном подслое сдвигает нежелательные при перезаряде процессы на катоде (разложение электролита, дополнительное извлечение лития в случае литированного оксида кобальта или смешанных оксидов) к более высоким значениям суммарного напряжения аккумулятора, которое может лежать за пределами доступности для зарядного устройства, таким образом, предотвращая их протекание и обеспечивая защиту от перезаряда.

В этой статье рассмотрены электроды, в которых между активной массой и алюминиевым токоподводом расположен буферный подслей из поли[Ni(CH₃Salen)]. Модельной электрохимической системой для первого типа электродов служил LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄, в котором второе зарядное плато при 4.15 В является индикаторным, т.е. его наличие или отсутствие указывает на работу подслоя. Во втором типе электродов на буферный подслей нанесена активная масса с LiFePO₄. Для нее проведен перезаряд при 5.0 В в течение 1 ч с измерением тока перезаряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как поли[Ni(CH₃Salen)] обладает плохой адгезией к алюминию, но легко осаждается на уг-

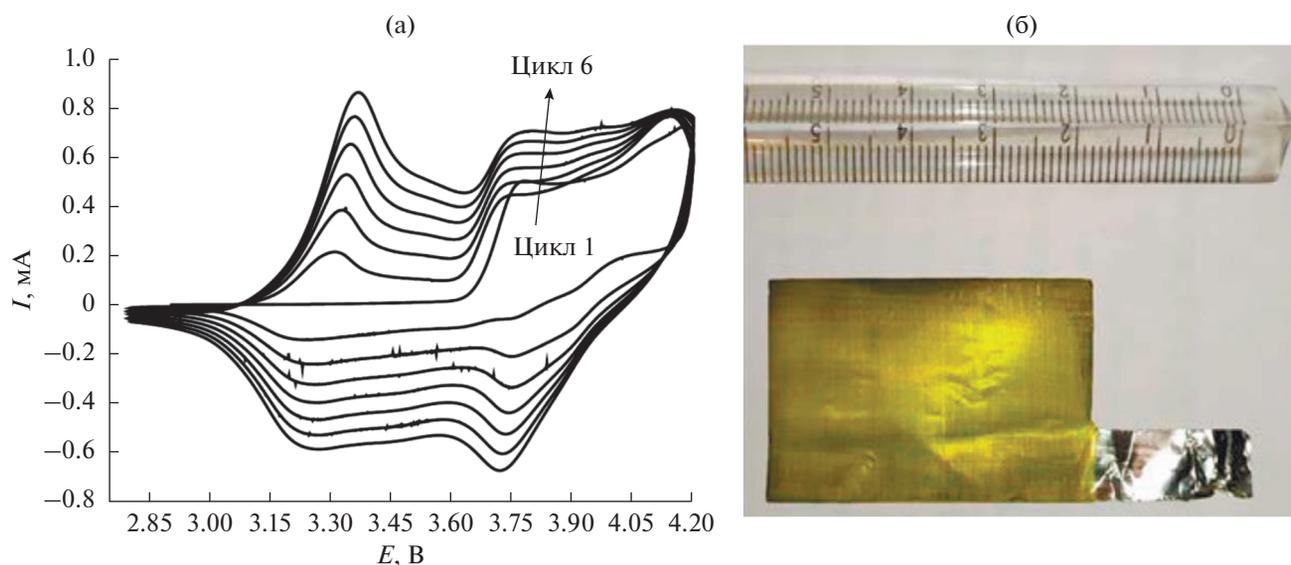


Рис. 2. ЦВА синтеза поли[Ni(CH₃Salen)] со скоростью 20 мВ/с в диапазоне потенциалов от 2.8 до 4.2 В на алюминиевом токоподводе из 0.01 М раствора мономера Ni(CH₃Salen) в смеси диметилкарбонат–этиленкарбонат–диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1 : 1 с добавкой 2% винилкарбоната и 1 М LiPF₆ (а), и фотография полученного электрода (б).

леродные материалы, требовалась предварительная подготовка алюминиевой фольги. Процесс графитирования фольги проводили вручную графитовым стержнем путем натирания поверхности. Когда вся поверхность была обработана, токовывод считался подготовленным.

Защитный подслой получали электрохимической полимеризацией мономера Ni(CH₃Salen) на поверхности алюминиевой фольги размером 2.5 × 4.0 см (МТИ, Китай), графитированной ручным способом, методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов от 2.8 до 4.2 В относительно Li/Li⁺ со скоростью 20 мВ/с (рис. 2), используя потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie, Netherlands). Процесс останавливали, когда заряд синтеза достигал 1 Кл, что соответствовало расчетной толщине слоя полимера 1 мкм. Процесс вели из 0.01 М раствора мономера Ni(CH₃Salen) в смеси диметилкарбонат/этиленкарбонат/диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1 : 1 с добавкой 2% винилкарбоната и 1 М LiPF₆ в качестве фонового электролита. Противоеlectрод и электрод сравнения – литий. Полученные токоподводы промывали ацетонитрилом и высушивали в течение 1 сут в сухом заполненном аргоном боксе (Виллитек, Россия) с содержанием воды менее 1 м. д.

Пасту, состоящую из 80% активного вещества (LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ или LiFePO₄), 10% сажи и 10% поливинилидендифторида, готовили смешением компонентов в гомогенизаторе (FSH-2, Китай) в

течение 5 мин при скорости 8000 об/мин. После чего микрометрическим аппликатором “Dr. Blade” пасту наносили на поверхность токоподводов: на алюминиевую фольгу для LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄, на графитированную алюминиевую фольгу для контрольного образца LiFePO₄ и на графитированную фольгу, покрытую полимером, для защищенного катода на основе LiFePO₄. Полученные образцы сушили в вакууме при 40–50°C в течение суток. Незащищенный контрольный образец обозначен как Al/LFP или Al/LMnFP, а защищенный слоем поли[Ni(CH₃Salen)] – Al/poly/LFP или Al/poly/LMnFP.

Из полученных токоподводов вырубали электроды диаметром 1.55 см, прокатывали на вальцах и собирали полуэлементы типоразмера CR 2032 с литиевым анодом. Электролит – 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом (1 : 1 по объему), сепаратор – мембрана Celgard 2325. В случае LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ использовался 1 М LiPF₆ в смеси диметилкарбонат/этиленкарбонат/диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1 : 1 с добавкой 2% винилкарбоната. Емкости нормированы на содержание активного вещества. Полуэлементы тестировали в следующих режимах: заряд–разряд током 1 С в диапазоне 2.5–4.0 В; перезаряд до 5.0 В и выдержка в течение 1 ч при 5.0 В. Импеданс полуэлементов в разряженном, заряженном и перезаряженном состоянии получали на потенциостате Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie, Netherlands) в диапазоне частот 100 кГц–1 мГц, 10 точек на декаду. Перед измерением им-

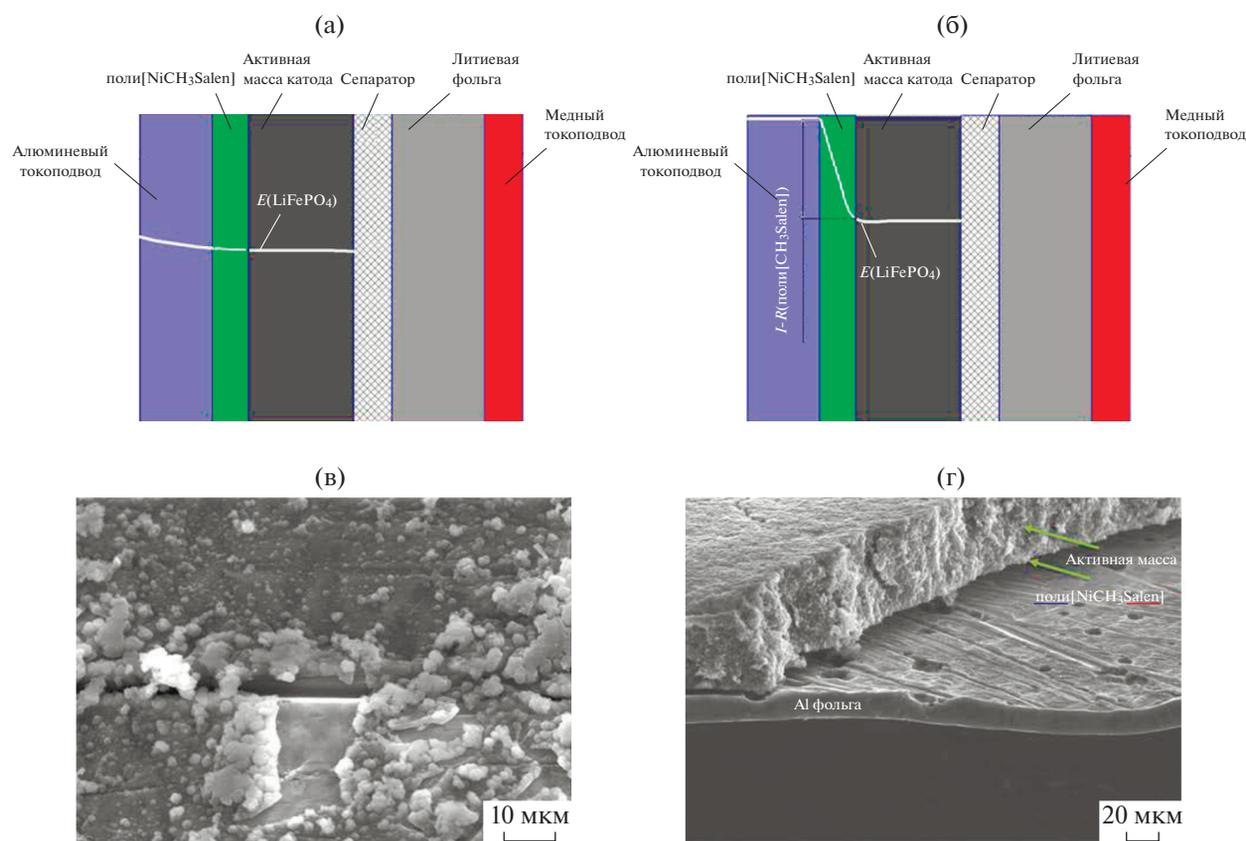


Рис. 3. Схема работы полуэлемента в случае нормального режима работы (а) и перезаряда (б), микрофотография токоподвода с полимерным слоем (в) и микрофотография катода (г).

педанса образцы релаксировали в течение 3–6 ч до стабильного напряжения разомкнутой цепи, т.е. пока колебание напряжения не будет менее 0.1 мВ/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Механизм срабатывания предохранительного подслоя для полуэлемента, состоящего из защищенного катода, сепаратора и литиевого анода, проиллюстрирован на рис. 3а, 3б. Рассмотрено два случая: нормальный режим работы, когда напряжение на полуэлементе не превышает рабочее, и перезаряд – когда напряжение превышает максимально допустимую величину. В первом случае предполагается, что, так как полимер обладает максимальной электрической проводимостью внутри рабочего диапазона потенциалов, его сопротивление почти не влияет на ход зарядо-разрядной кривой. Напряжение, приложенное к алюминиевому токоподводу, отличается от потенциала в активной массе не более чем на 50 мВ (рис. 3а). В случае выхода напряжения на клеммах аккумулятора за пределы рабочего диапазона напряжений (перезаряд) электропроводность полимера снижается, что, при протекании тока, вы-

ражается увеличением вклада омического сопротивления полимера в общем напряжении полуэлемента (рис. 3б). Таким образом, потенциал в активной массе будет меньше приложенного напряжения, и побочные процессы будут протекать менее интенсивно, чем в ячейке с незащищенным катодом, на активной массе которого потенциал практически полностью совпадал бы с приложенным напряжением.

Микрофотография алюминиевого токоподвода с нанесенным полимером (рис. 3в) показывает, что он образует однородный слой со средней толщиной 1 мкм, над которым располагаются агломерации глобул. Шероховатая структура поверхности, характерная для полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа [25], увеличивает адгезию активной массы для улучшения омического контакта. На микрофотографии катода со стороны специально отделенной активной массы (рис. 3г) видна слоистая структура электрода: на алюминиевой фольге находится поли[Ni(CH₃Salen)] (светлый слой), который плотно соприкасается со слоем активной массы. Толщина активной массы составляет около 60 мкм, алюминиевой фольги – 21 мкм, полимерного слоя, как и ожидалось в ходе синтеза, около 1–2 мкм.

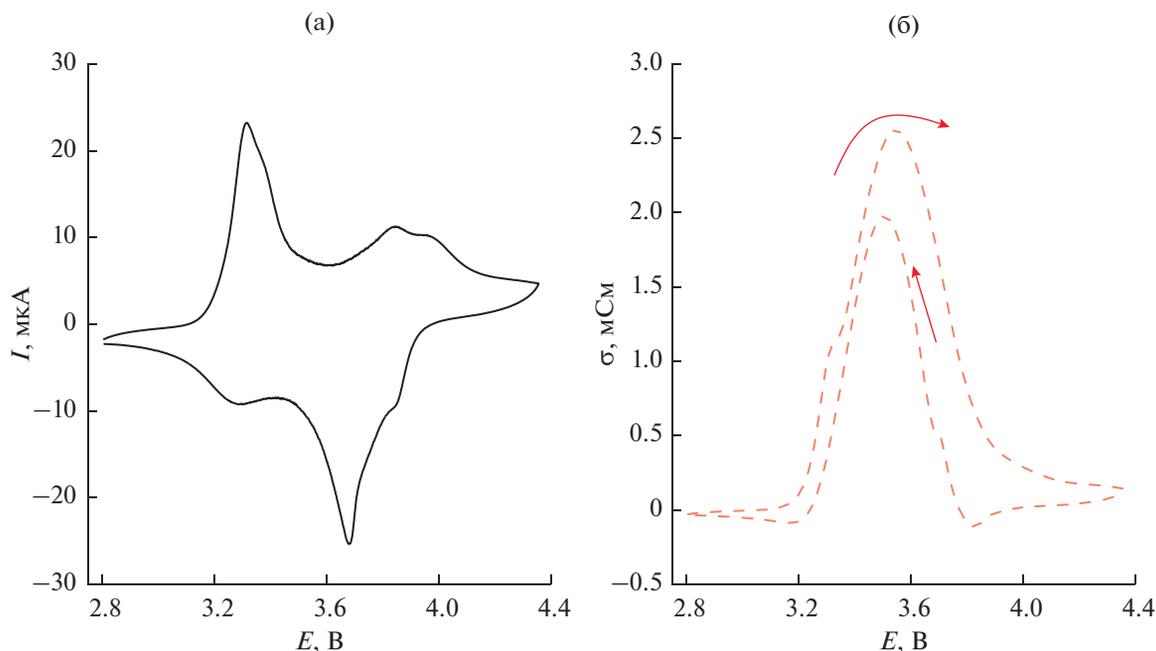


Рис. 4. ЦВА со скоростью 2 мВ/с электрода, модифицированного поли[Ni(CH₃Salen)] в растворе 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат (1 : 1) и зафиксированная в ходе измерения зависимость электропроводности пленки от потенциала.

В соответствии с данными, полученными нами в работе [23], зависимость электрической проводимости от потенциала для поли[Ni(CH₃Salen)] имеет характер, представленный на рис. 4. Окно проводимости для этого полимера находится в пределах 3.2–4.0 В, и именно в этом диапазоне потенциалов полимер может пропускать через себя электрический ток и позволять заряжаться (разряжаться) активному веществу, находящемуся над ним. При повышении потенциала до 4.5 В электрическая проводимость снижается почти на порядок по сравнению со своим максимальным значением, что приводит к возрастанию сопротивления между активной массой и алюминиевым токоподводом.

Для демонстрации работоспособности аккумуляторов и влияния подслоя на характер зарядо-разрядной кривой был проведен заряд–разряд в диапазоне потенциалов от 2.8 до 4.5 В током 1 С электродов с активной массой на основе LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ (рис. 5). Этот катодный материал выбран потому, что его первое плато при 3.6–3.7 В находится внутри окна проводимости полимера, а второе – за его пределами и может служить модельной реакцией, блокировка которой наглядно демонстрирует работу подслоя. Как видно из рисунка, для электрода Al/LMnFP наблюдаются характерные для LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ зарядные и разрядные кривые с двумя плато. Разрядная емкость составила около 95 мА ч/г. Второй и третий циклы практически совпадают друг с другом. Элек-

трод Al/poly/LMnFP ведет себя иначе: у него отсутствует второе плато на заряде и также практически совпадают второй и третий циклы. Зарядная и разрядная емкость в 32 мА ч/г соответствует той части емкости, которая относится к первому плато заряда/разряда электрода без подслоя (перезарядка ионов железа). Процесс, соответствующий перезарядке ионов марганца при потенциалах выше 4.0 В не наблюдается. Таким образом, полученный результат подтверждает влияние поли[Ni(CH₃Salen)] на зарядо-разрядный процесс, позволяя сказать, что выше рабочего диапазона потенциалов (до 4.0 В) реализуется защита от перезаряда.

С целью проверить стабильность работы электрода с буферным подслоем было решено провести 25 циклов заряда–разряда до 4.0 В (верхняя граница рабочего диапазона) и до 4.5 В (кратковременный перезаряд) (рис. 6). В рабочем диапазоне потенциалов (до 4.0 В) защищенный и незащищенный электрод одинаково стабильны, при этом у защищенного электрода емкость сохраняется и при кратковременном перезаряде до 4.5 В, хотя происходит постепенное ее уменьшение, что свидетельствует о возрастании сопротивления защитного слоя вследствие уменьшения проводимости поли[Ni(CH₃Salen)] при длительном переокислении полимера [23].

Тестирование защитных свойств поли[Ni(CH₃Salen)] было проведено в полуэлементах CR2032 с литиевым анодом и катодом на ос-

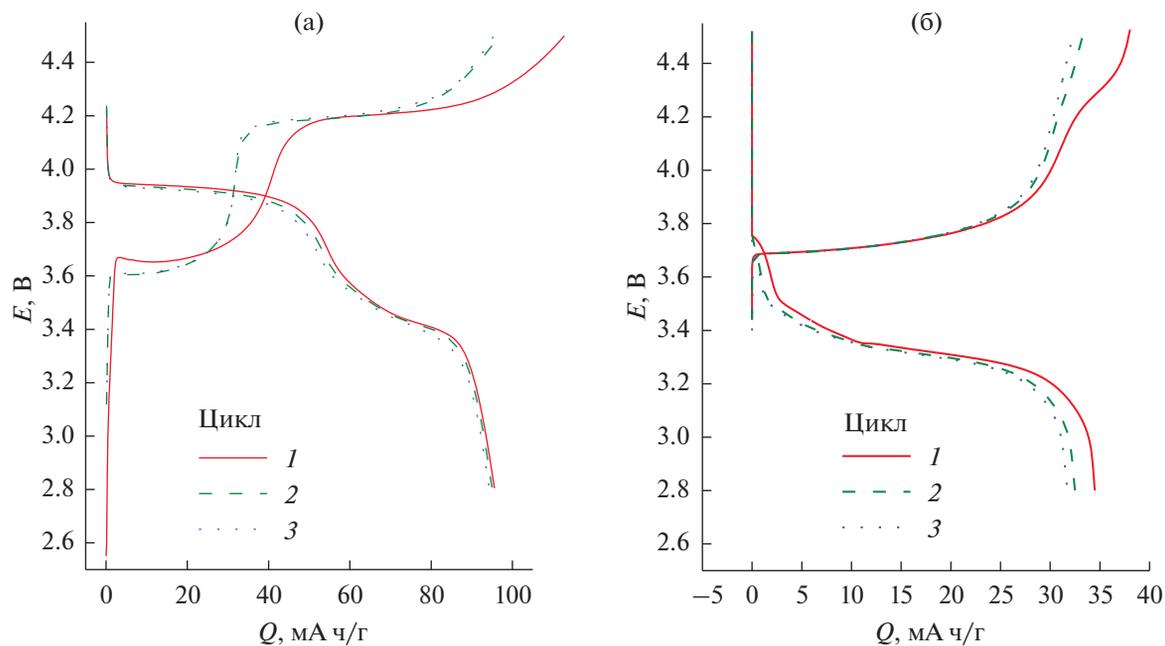


Рис. 5. Зарядо-разрядные кривые (3 цикла) током 1 С, где 1 С – 140 мА/г, электродов с активной массой на основе $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, нанесенной на чистый алюминиевый токоподвод, Al/LMnFP (а) и алюминиевый токоподвод с защитным подслоем, Al/poly/LMnFP (б). Электролит – 1 М LiPF_6 в смеси диметилкарбонат–этиленкарбонат–диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1 : 1, с добавкой 2% винилкарбоната.

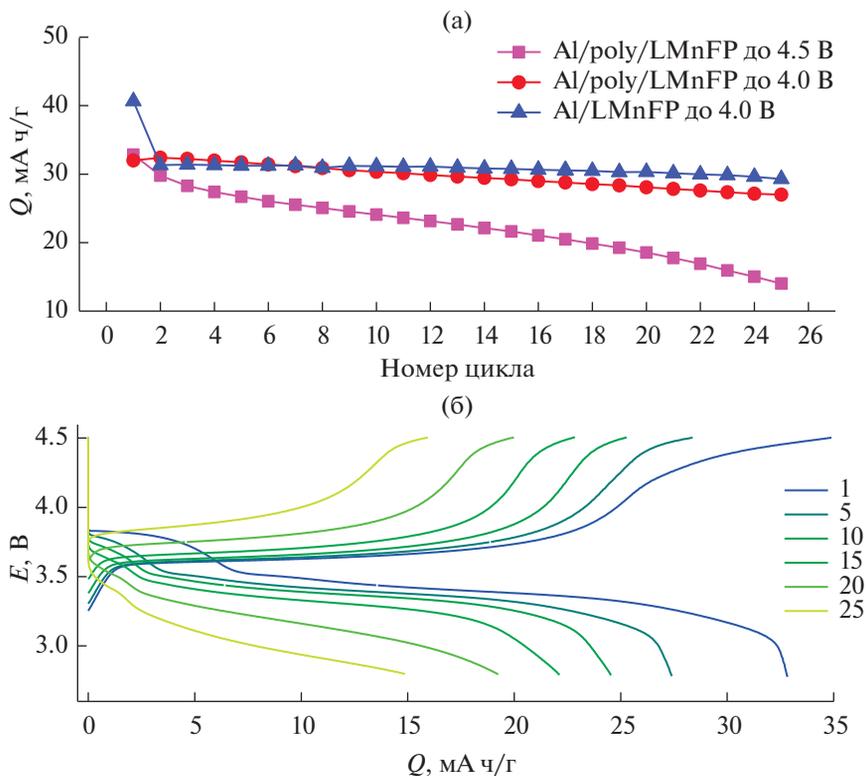


Рис. 6. Стабильность работы током 1 С, где С – 140 мА/г, электродов на основе $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (а) и зарядо-разрядные кривые для электрода Al/poly/LMnFP в диапазоне от 2.8 до 4.5 В (б). Электролит – 1 М LiPF_6 в смеси диметилкарбонат–этиленкарбонат–диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1 : 1, с добавкой 2% винилкарбоната.

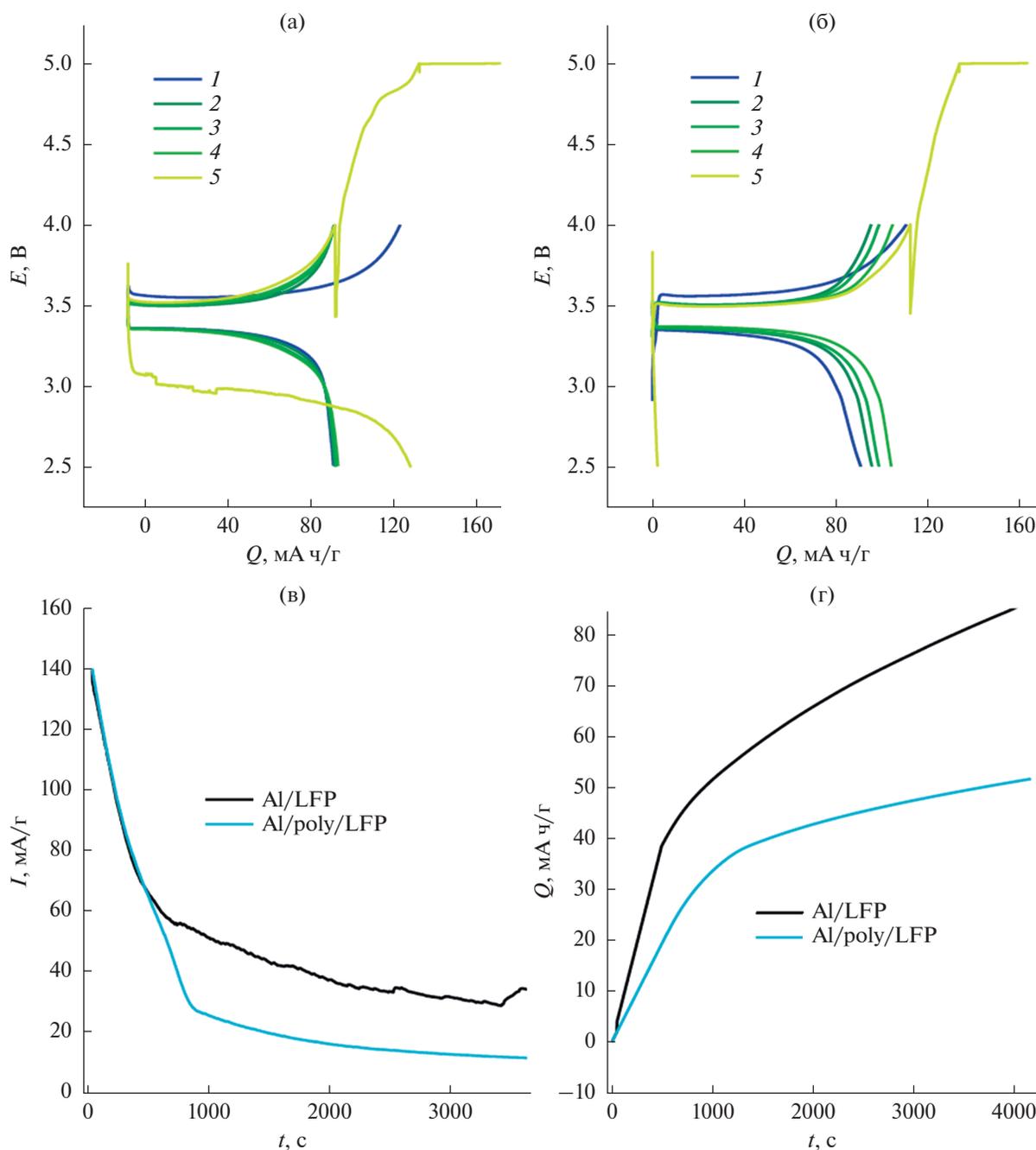


Рис. 7. Зарядо-разрядные кривые (4 цикла) током 1 С, где С – 140 мА/г, электродов с активной массой на основе LiFePO_4 , нанесенной на чистый алюминиевый токоподвод (а), алюминиевый токоподвод с буферным подслоем (б), зависимость тока перезаряда от времени перезаряда (в), зависимость емкости перезаряда от времени перезаряда (г). Электролит – 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1.

нове LiFePO_4 в режиме перезаряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение по достижении 5 В. Перед проведением перезаряда были проведены несколько зарядо-разрядных циклов в нормальном диапазоне потенциалов 2.5–4.0 В (рис. 7). Непосредственно на перезарядном цикле были получены спектры импеданса

для трех состояний полуэлементов: разряженного, заряженного и перезаряженного (рис. 8).

Из рис. 7 видно, что контрольный образец показал стабильное значение зарядной и разрядной емкости около 94 мА ч/г. Образец с защитным подслоем разрядился на первом цикле на 91 мА ч/г разрядной емкости, которая выросла к

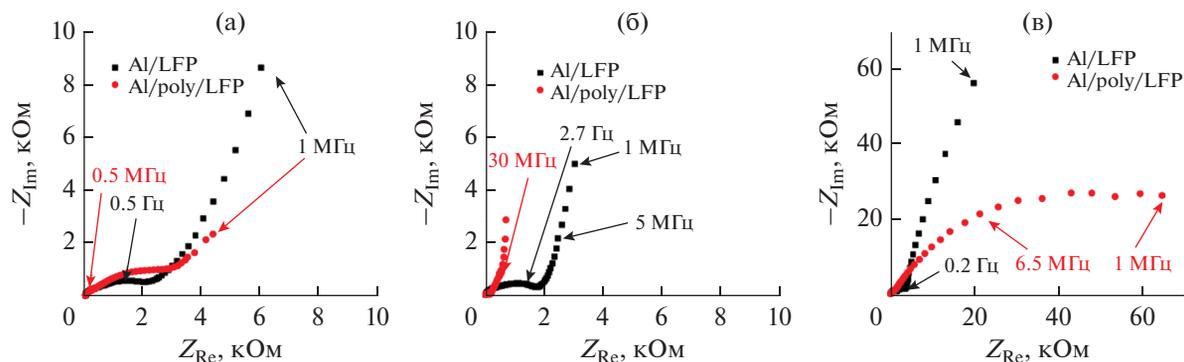


Рис. 8. Импедансная спектроскопия для разряженного состояния (а), заряженного состояния (б) и после перезаряда (в). Электролит – 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1 : 1.

четвертому циклу до 104 мА ч/г. Такое поведение электрода объясняется наличием подслоя поли[$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})$]. Известно, что присутствие электропроводящего полимера на токоподводе улучшает электронный контакт между активной массой и алюминием, о чем свидетельствует улучшение характеристик материала, продемонстрированное на примере полимеров тиофенового ряда в работе [26]. В случае полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа в работе [27] выявлен аналогичный эффект, но при использовании полимера в качестве связующего. О факте улучшения электронного контакта также свидетельствует разница в сопротивлении переносу заряда R_{ct} (рис. 8), полученная из данных по спектроскопии импеданса. В разряженном состоянии R_{ct} Al/LFP и Al/poly/LFP равны 2.5 и 3 кОм соответственно. После заряда до 4.0 В подслоя перешел в проводящее состояние, и у защищенного образца сопротивление уменьшилось до 150 Ом, а у контрольного – до 2 кОм, что в 12 раз больше, чем у защищенного.

Из рис. 7а, 7б видно, что в гальваностатическом режиме ход зарядных кривых при перезаряде (выше 4.0 В) у образцов отличается: в случае Al/poly/LFP наблюдается резкий рост напряжения, тогда как в контрольном электроде изменение носит более плавный характер. При потенциостатическом перезаряде (5.0 В) ток перезаряда у образца с подслоем оказался приблизительно в 2.8 раза меньше, чем без подслоя (рис. 7в). Указанные явления привели к тому, что суммарная емкость перезаряда для образца с защитным подслоем в 1.7 раз меньше, чем для контрольного (рис. 8в), что говорит об эффективности предложенного механизма защиты. Ввиду низкой стойкости полимерного комплекса к потенциостатическому режиму работы при высоких потенциалах подслоя в данном случае играет роль “плавкого предохранителя” [23].

Чтобы подтвердить защитное влияние слоя поли[$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})$], были получены спектры электрохимического импеданса после перезаряда (рис. 8). Сопротивление переносу заряда у Al/LFP после перезаряда практически не изменилось и составило 3.6 кОм, тогда как у Al/poly/LFP возросло до 79 кОм, что в 20 раз больше, чем у Al/LFP.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние защитного слоя полимера поли[$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Salen})$] на свойства электродов литий-ионных аккумуляторов. Продемонстрировано, что данный полимер защищает от перезаряда при превышении потенциала выше 4.0 В в режиме постоянного тока и постоянного напряжения, улучшает электронный контакт между активной массой и алюминиевым токоподводом. В случае кратковременных перезарядов, работает в качестве обратимого прерывателя перезаряда, а в случае длительных потенциостатических режимов перезаряда играет роль “плавкого предохранителя” ввиду низкой стойкости полимерного комплекса к потенциостатическому режиму работы при высоких потенциалах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава” и “Нанотехнологии”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-19-00175.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omariba, Z.B., Zhang, L., and Sun, D., Review on health management system for lithium-ion batteries of electric vehicles, *Electronics*, 2018, vol. 7, no. 5, p. 72.
2. Боровиков, П.В., Степичев, М.М., Гетманова, Н.Ю., Шульга, Р.Н. Накопитель электроэнергии на основе литий-ионных аккумуляторов мегаваттного класса мощности. *Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность*. 2017. № 3. С. 38. [Borovikov, P.V., Stepichev, M.M., Getmanova, N.Yu., and Shul'ga, R.N., Electricity storage device based on lithium-ion batteries of megawatt power class, *Elektrotehnika, elektroenergetika, elektrotehnicheskaya promyshlennost'* (in Russian), 2017, no. 3, p. 38.]
3. Груздев, А.И. Опыт создания батарей на базе литий-ионных аккумуляторов большой ёмкости. *Электрoхим.энергетика*. 2011. № 11(3). С. 128. [Gruzdev, A.I., Experience in creating batteries based on high-capacity lithium-ion batteries, *Elektrohimich. energetika* (in Russian), 2011, no. 11(3), p. 128.]
4. Герасимов, А.С., Гуриков, О.В., Кудрявцев, Е.Н., Кудрявцев, Н.А., Сибиряков, Р.В., Шавловский, С.В. Применение накопителей энергии с использованием литий-ионных аккумуляторных батарей в системах оперативного постоянного тока. *Известия НТЦ единой энергетической системы*. 2011. № 73(2). С. 26. [Gerasimov, A.S., Gurikov, O.V., Kudryavtsev, E.N., Kudryavtsev, N.A., Sibiryaev, R.V., and Shavlovsky, S.V., Application of energy storage devices using lithium ion storage batteries in operating direct current systems, *Izvestiya NTTS yedinoj energeticheskoy sistemy* (in Russian), 2011, no. 73(2), p. 26.]
5. Lisboa, D. and Snee, T., A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries, *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, vol. 89, p. 434.
6. Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J., and Chen, C., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, p. 210.
7. Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., and Ouyang, M., A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles, *J. Power Sources*, 2013, vol. 226, p. 272.
8. Lipu, M.S.H., Hannan, M.A., Hussain, A., Hoque, M.M., Ker, Pin J., Saad, M.H.M., and Ayob, A., A review of state of health and remaining useful life estimation methods for lithium-ion battery in electric vehicles: Challenges and recommendations, *J. Cleaner Production*, 2018, vol. 205, p. 115.
9. Zhu, J., Wierzbicki, T., and Li, W., A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 378, p. 153.
10. Wen, J., Yu, Y., and Chen, C., A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions, *Materials Express*, 2012, vol. 2, no. 3, p. 197.
11. Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A., and Cui, Yi., Materials for lithium-ion battery safety, *Science Advances*, 2018, vol. 4, no. 6, p. eaas9820.
12. Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Gofer, Y., Schmidt, M., and Heider, U., On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, no. 9, p. 1423.
13. Matsuo, Y., Fumita, K., Fukutsuka, T., Sugie, Y., Koyama, H., and Inoue, K., Butyrolactone derivatives as electrolyte additives for lithium-ion batteries with graphite anodes, *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, p. 373.
14. Komaba, S., Kaplan, B., Ohtsuka, T., Kataoka, Y., Kumagai, N., and Groult, H., Inorganic electrolyte additives to suppress the degradation of graphite anodes by dissolved Mn(II) for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, p. 378.
15. McMillan, R., Slegel, H., Shu, Z.X., and Wang, W., Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes, *J. Power Sources*, 1999, vol. 81–82, p. 20.
16. Halpert, G., Surampudi, S., Shen, D., Huang, C.-K., Narayanan, S., Vamos, E., and Perrone, D., Status of the development of rechargeable lithium cells, *Space Electrochemical Research and Technology*, 1993, vol. 1, p. 85.
17. Moshurchak, L.M., Buhrmester, C., and Dahn, J.R., Triphenylamines as a Class of Redox Shuttle Molecules for the Overcharge Protection of Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, no. 2, p. A129.
18. Moshurchak, L.M., Lamanna, W.M., Bulinski, M.L., Wang, R.R., Garsuch, R., Jiang, Ju., Magnuson, D., Triemert, M., and Dahn, J.R., High-Potential Redox Shuttle for Use in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 4, p. A309.
19. Feng, X.M., Ai, X.P., and Yang, H.X., Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, no. 12, p. 1199.
20. Tobishima, S., Ogino, Y., and Watanabe, Y., Influence of electrolyte additives on safety and cycle life of rechargeable lithium cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, vol. 33, no. 2, p. 143.
21. Huanyu, M. and Ulrich, V.S., *Aromatic monomer gassing agents for protecting non-aqueous lithium batteries against overcharge*, Pat. CA2163187C (Canada). 1996.
22. Heinze, J., Frontana-Urbe, B.A., and Ludwigs, S., Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts, *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 8, p. 4724.
23. Белецкий, Е.В., Волосатова, Ю.А., Елисеева, С.Н., Левин, О.В. Влияние электродного потенциала на проводимость полимерных комплексов лигандами салевого типа. *Электрoхимия*. 2019. Т. 55. С. 500.

- [Beletskii, E.V., Volosatova, Yu.A., Eliseeva, S.N., and Levin, O.V., The Effect of Electrode Potential on the Conductivity of Polymer Complexes of Nickel with Salen Ligands, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 339.]
24. Beletskii, E.V., Fedorova, A.A., Lukyanov, D.A., Yankin, A.N., Kalnin, A.Y., Ershov, V.A., Danilov, S.E., Spiridonova, D.V., Alekseeva, E.V., and Levin, O.V., Switchable resistance conducting-polymer layer for Li-ion battery overcharge protection, *J. Power Sources*, 2021, vol. 490, p. 229548.
 25. Alekseeva, E.V., Chepurnaya, I.A., Malev, V.V., Timonov, A.M., and Levin, O.V., Polymeric nickel complexes with salen-type ligands for modification of supercapacitor electrodes: impedance studies of charge transfer and storage properties, *Electrochim. Acta.*, 2017, vol. 225, p. 378.
 26. Lepage, D., Savignac, L., Saulnier, M., Gervais, S., and Schougaard, S.B., Modification of aluminum current collectors with a conductive polymer for application in lithium batteries, *Electrochemistry Communications*, 2019, vol. 102, p. 1.
 27. O'Meara, C., Karushev, M.P., Polozhentceva, I.A., Dharmasena, S., Cho, H., Yurkovich, B.J., Kogan, S., and Kim, J.-H., Nickel–Salen-Type Polymer as Conducting Agent and Binder for Carbon-Free Cathodes in Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 1, p. 525.

УДК 544.6.018.462.4

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ LiClO_4 –НАНОАЛМАЗЫ¹

© 2021 г. Д. В. Алексеев^{a, b, *}, Ю. Г. Матейшина^{a, b, c, d, **}, Н. Ф. Уваров^{a, b, c}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^cНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

^dСургутский государственный университет, Сургут, Россия

*e-mail: d.alekseev1@list.ru

**e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 31.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

В работе представлены данные по исследованию транспортных свойств твердых композиционных электролитов $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ (где $\text{C}_{\text{НА}}$ – нанодисперсные алмазы марки “УДА-С” с величиной удельной поверхности $S_{\text{уд}} = 300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$, $0 < x < 1$). Установлено, что добавление $\text{C}_{\text{НА}}$ приводит к увеличению электропроводности (σ) композита на 3–5 порядков величины до значения $8 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ при $T = 100^\circ\text{C}$ при $x = 0.9$. Экспериментальные данные в диапазоне концентраций $0.1 < x < 0.8$ при температурах $50\text{--}200^\circ\text{C}$ описаны теоретическими зависимостями, полученными с помощью модифицированного уравнения смешения. Методом циклической вольтамперометрии в ячейках $\text{Э}/0.2\text{LiClO}_4\text{--}0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{Э}$ (где $\text{Э} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}$ и графит) показано, что указанный композиционный твердый электролит электрохимически стабилен в области напряжений до 3.5 В. Показана принципиальная возможность применения композиционных твердых электролитов с добавками нааноалмазов в электрохимических устройствах на примере твердотельного суперконденсатора $\text{C}/0.2\text{LiClO}_4\text{--}0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}$ и твердотельного литиевого аккумулятора $\text{LiMn}_2\text{O}_4/0.2\text{LiClO}_4\text{--}0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Таким образом, было продемонстрировано, что нанодисперсные алмазы могут рассматриваться как эффективная неоксидная добавка в композитных твердых электролитах на основе перхлората лития.

Ключевые слова: перхлорат лития, композиционные твердые электролиты, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857021100030

ВВЕДЕНИЕ

Портативные электрохимические источники энергии, такие как топливные элементы, аккумуляторы, суперконденсаторы, широко востребованы в самых различных применениях. Для функционирования каждого конкретного электрохимического устройства необходимо использовать наиболее подходящие электролиты [1–3]. В качестве основных требований к электролитам следует отметить широкую область электрохимической стабильности, высокую проводимость и хорошую адгезию к электроду [4–6]. Электролиты, применяемые в таких устройствах, условно можно разделить на следующие группы: жидкие (водные, органические, ионные жидкости (расплавленные соли)), полимерные и твердые. Водные растворы кислот, щелочей, солей (например,

H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4) обладают высокой ионной проводимостью, однако характеризуются ограниченной областью электрохимической стабильности (до 1.2 В). По сравнению с водными, органические электролиты могут обеспечить рабочее напряжение электрохимического устройства до 3.5 В, однако, при этом возникают проблемы пожарной опасности и утилизации [7, 8]. Ионные жидкости, обладающие такими многообещающими свойствами, как высокая проводимость, термическая и высокая электрохимическая стабильность (2–6 В) [9], пока не нашли широкого применения в связи с высокой стоимостью [10]. Частично указанные выше проблемы решаются при переходе от жидких к полимерным или твердым электролитам. Твердые полимерные электролиты отличаются хорошей механической прочностью и безопасностью [11], однако обладают достаточно высоким сопротивлением и существенным вкладом противоионов в общую ионную проводимость [12]. Последней проблемы лишены твер-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 30.11.–07.12.2020.

дые неорганические электролиты [10, 13]. Ранее было показано, что одним из перспективных классов твердых электролитов являются композиционные твердые электролиты типа $\text{MX} - \text{A}$, где MX – ионная соль, A – инертная добавка [14]. В качестве ионных солей в композитах можно использовать различные соединения лития LiX ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-), серебра AgX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) и другие ионные соли MNO_3 ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K , Rb , Cs), MHSO_4 ($\text{M} = \text{Cs}$, Rb , K) и др. В качестве инертных добавок используются, как правило, высокодисперсные оксиды (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 и т.д.) [15].

Для создания литиевых источников тока в качестве электролитов необходимо использовать системы на основе соединений лития. Одним из таких соединений является перхлорат лития LiClO_4 [16–19], который ранее успешно применялся в качестве ионного компонента в жидких, полимерных и композиционных электролитах [20, 21]. Ранее было показано, что введение нанокристаллических или нанопористых оксидов в перхлорат лития LiClO_4 приводит к росту проводимости электролита от значения $\sigma = 1 \times 10^{-5}$ См/см при 200°C для чистого соединения до величин порядка 10^{-3} – 10^{-2} См/см при 200°C в композитах LiClO_4 – α - Al_2O_3 , LiClO_4 – SiO_2 и LiClO_4 – MgO [22]. Так как ионный перенос в композиционных твердых электролитах $\text{MX} - \text{A}$ осуществляется преимущественно вдоль границ раздела фаз MX/A , соединение A , используемое в качестве гетерогенной добавки, должно обладать высокой дисперсностью. Кроме этого, оно должно быть химически инертным по отношению к электролиту, термически стабильным и не дорогим [15]. В настоящей работе в качестве инертной добавки предлагается использовать частицы нанодисперсного алмаза (или наноалмазы, далее $\text{C}_{\text{НА}}$), как уникальный объект с высоким значением удельной поверхности, высокой химической и термической стабильностью при температурах ниже 850°C . Проведенные нами ранее исследования системы LiClO_4 – $\text{C}_{\text{НА}}$ [23] показали, что длительная выдержка в течение 48 ч при температуре 160°C приводит к образованию изолирующего слоя LiCl , покрывающего поверхность наноалмазов и препятствующего дальнейшему прохождению возможной окислительно-восстановительной реакции. Такой промежуточный слой может блокировать электронную проводимость слоя аморфной фазы углерода на поверхности наноалмазов, возникающей в условиях синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных твердых электролитов $(1 - x)\text{LiClO}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ (x – мольная доля, $0 < x < 1$) были взяты перхлорат лития ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

чистота 99.9%, производства ОАО “Завод редких металлов”, г. Новосибирск) и наноалмазы (детонационные наноалмазы марки “УДА-С” производства ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 300 \pm 20$ м²/г). Синтез композиционных твердых электролитов осуществлялся по керамической методике, подробно описанной в работе [23]. Исследования электропроводности проводили на таблетках с диаметром 1.1–1.2 см и толщиной $d = 0.3$ – 0.9 мм, полученных прессованием при давлении 10–20 МПа с серебряными электродами. Плотность таблеток ρ уменьшалась с увеличением x : для составов с $x < 0.8$ плотность превышала значение $\rho/\rho_p = 0.86$, при $x = 0.92$ плотность уменьшалась до значения $\rho/\rho_p = 0.63$ (ρ_p – значение плотности, рассчитанное с помощью соотношения: $\rho_p = (1 - f)\rho(\text{LiClO}_4) + f\rho(\text{C}_{\text{НА}})$, где f – объемная доля $\text{C}_{\text{НА}}$; $\rho(\text{LiClO}_4) = 2.42$ г/см³ и $\rho(\text{C}_{\text{НА}}) = 3.56$ г/см³ – значения рентгеновской плотности фаз). Электрические измерения проводили в форвакууме в диапазоне температур 50 – 200°C в режиме ступенчатой изотермы по двухэлектродной схеме с помощью прецизионного измерителя LCR Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот переменного тока 30 Гц– 1 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Значения электропроводности рассчитывали для каждой температуры путем анализа годографов импеданса $-Z'' = f(Z')$. Результаты обрабатывались в программе EIS Spectrum Analyser.

Электрохимическую стабильность композитов и электрохимические характеристики модельных электрохимических устройств исследовали с твердым электролитом $0.2\text{LiClO}_4 - 0.8\text{C}_{\text{НА}}$ на таблетках типа Э/электролит/Э (где Э – электродный материал, специфический для конкретного устройства), изготовленных с помощью метода горячего прессования в течение 1 ч под давлением 10 МПа, при температуре 150°C . Исследования электрохимической стабильности композитов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в симметричных ячейках с электродами, спрессованными из металлических порошков Ag , Cu , Ni , а также с графитовыми электродами в виде стержней, прижатых к торцевым поверхностям таблетки, при $T = 100^\circ\text{C}$ и скорости изменения напряжения $v = 10$ мВ/с.

В модельном твердотельном литиевом аккумуляторе (далее $\text{LiMn}_2\text{O}_4/0.2\text{LiClO}_4 - 0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) в качестве электродов использовалась смесь литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 и электропроводящей сажи (Carbon black, Sigma-Aldrich), взятых в весовом соотношении 8 : 2. Зарядно-разрядные характеристики твердотельной ячейки исследовались при $T = 180^\circ\text{C}$ на анализаторе химических источников тока АСК 2.5.10.8. (ООО “Яростанмаш”) при токе 10 мкА.

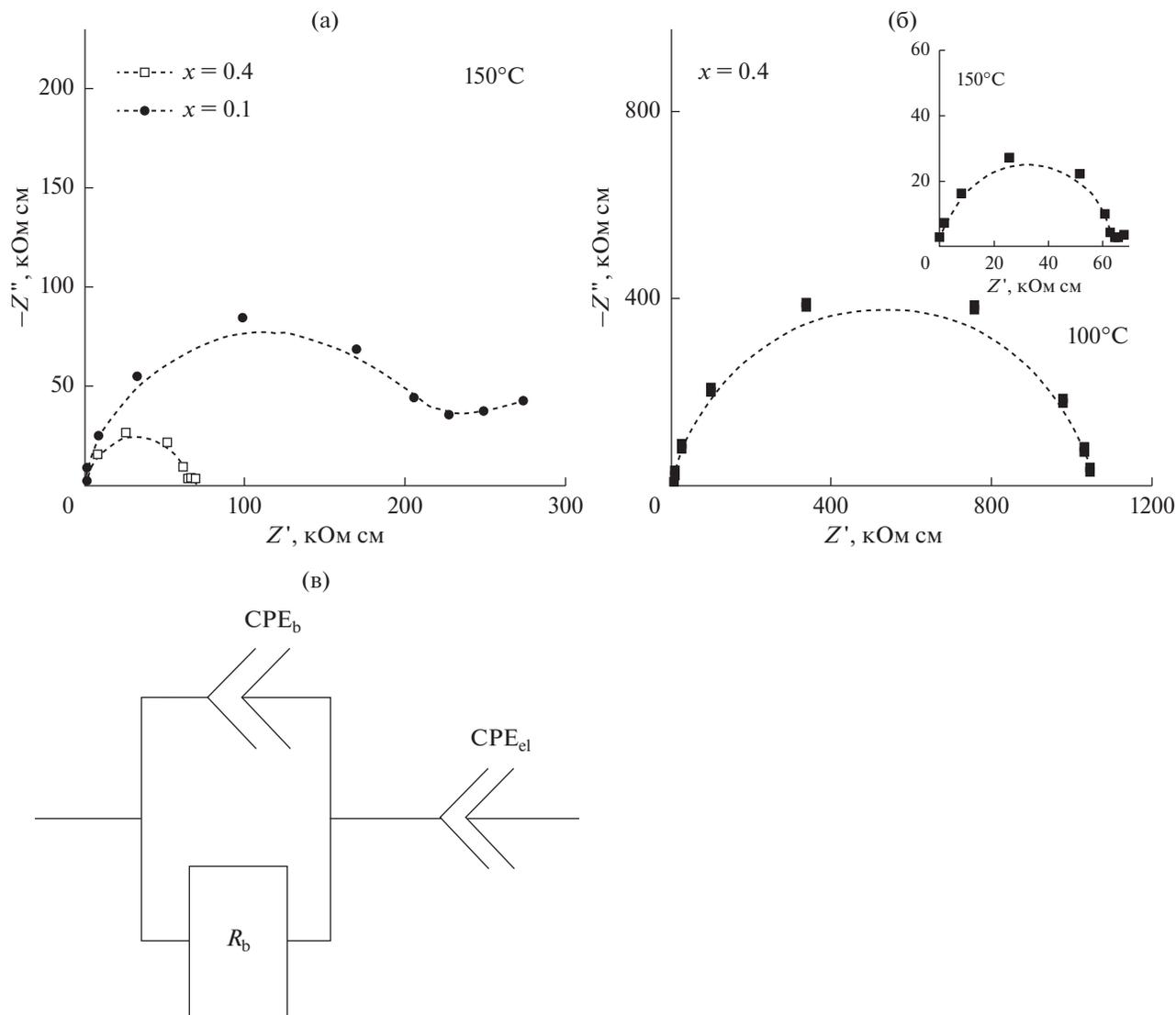


Рис. 1. Годографы импеданса композитов $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$, где $x = 0.1, 0.4$ при 150°C (а) и $0.6\text{LiClO}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$ при 100 и 150°C (б). Эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных, где R_b – объемное сопротивление, CPE_b и CPE_{el} – элементы постоянной фазы (в).

В твердотельном суперконденсаторе (далее $\text{C}/0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}$) в качестве электродов использовалась смесь электролита $0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}$ с мезопористым углеродом (с величиной удельной поверхности $S_{\text{уд}} \approx 3000 \text{ м}^2/\text{г}$), синтезированным в ООО “ТИТЦМ” при Тамбовском государственном техническом университете. При приготовлении электрода композиционный твердый электролит смешивали с мезопористым углеродом в объемном соотношении 1 : 1. Циклические вольтамперограммы суперконденсатора $\text{C}/0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}$ были получены при $T = 100^\circ\text{C}$ с помощью прецизионного измерительно-питающего устройства ИПУ-01 при значениях скорости развертки потенциала, равных 5, 10, 100 мВ/с, в диапазоне напряжений от -3 до 3 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Транспортные свойства

Полученные по керамической методике композиционные твердые электролиты состава $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 1а и 1б представлены типичные годографы импеданса, полученные для композитов $0.9\text{LiClO}_4-0.1\text{C}_{\text{НА}}$ и $0.6\text{LiClO}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$ при 150°C и $0.6\text{LiClO}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$ при 100 и 150°C . Годографы импеданса имеют форму деформированного полуокружения, в области низких частот наблюдается увеличение импеданса, характерное для эффектов электродной поляризации. Для расчета импеданса была выбрана оптимальная электрическая эквивалентная схе-

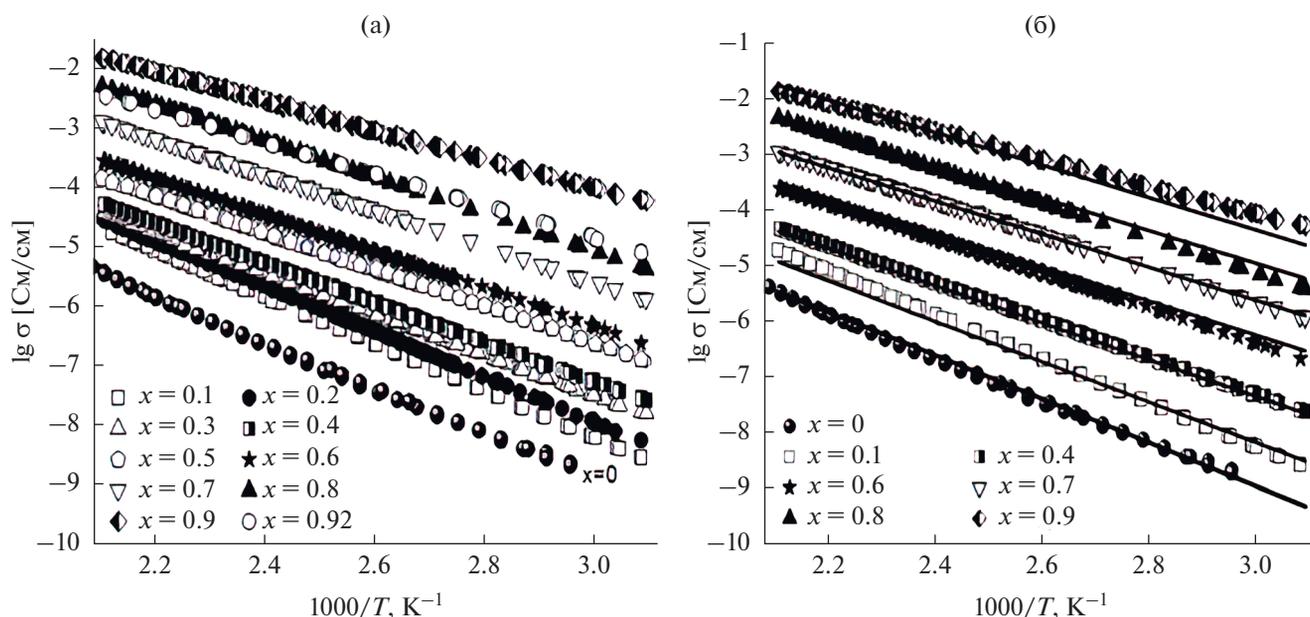


Рис. 2. (а) Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ (x – мольная доля $\text{C}_{\text{НА}}$); (б) экспериментальные значения проводимости отдельных образцов (символы) в сравнении с теоретическими кривыми (линии), полученными подгонкой с помощью уравнений (1)–(5).

ма, представленная на рис. 1в и включающая последовательное соединение импеданса электролита, в который входят активное сопротивление R_b и элемент постоянной фазы (constant phase element) CPE_b , и электродного импеданса, описываемого элементом постоянной фазы CPE_{el} . На основании анализа годографов импеданса были рассчитаны значения сопротивления R_b , проводимости $\sigma = R_b^{-1}dS^{-1}$ (d – толщина таблетки; S – площадь поверхности электрода) при каждой температуре и построены температурные зависимости проводимости.

Аррениусовские зависимости электропроводности композитов $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ представлены на рис. 2.

После предварительного прогрева в вакууме проводимость композитов монотонно возрастает с ростом температуры и хорошо воспроизводится в циклах нагрев–охлаждение (рис. 2а). На рис. 3а представлены зависимости проводимости композитов в зависимости от мольной доли $\text{C}_{\text{НА}}$ при температурах 100, 150, 200°C. При увеличении концентрации гетерогенной добавки до $x = 0.9$ происходит монотонное увеличение проводимости. Максимальным значением проводимости, $\sigma = 1.5 \times 10^{-2}$ См/см при 200°C, характеризуется состав $0.1\text{LiClO}_4-0.9\text{C}_{\text{НА}}$. Дальнейшее увеличение концентрации гетерогенной добавки приводит к падению значений проводимости. Обычно максимум проводимости в композиционных твердых электролитах наблюдается у составов с

концентрацией инертной оксидной добавки ~30–60 об. % [15]. Для сравнения на рис. 3б представлена зависимость проводимости композитов $\text{LiClO}_4-\text{C}_{\text{НА}}$ от объемной доли f нанодiamondов. Из рисунка видно, что экспериментально наблюдаемый максимум проводимости, соответствующий значению мольной доли $x = 0.9$, находится при $f = 0.41$. Такое значение объемной доли гетерогенной добавки типично композиционных твердых электролитов [23], проводимость которых обусловлена наличием границ раздела фаз ионная соль/оксид.

Концентрация областей соли f_s , находящихся вблизи границ раздела фаз МХ/А, проходит через максимум при увеличении содержания оксида, что приводит к появлению максимума проводимости. При равномерном распределении компонентов в композите значение f_s можно приблизительно оценить с помощью соотношения [15]:

$$f_s = \beta \frac{\lambda}{L} f(1-f) = \gamma f(1-f), \quad (1)$$

где f – объемная доля добавки; β – геометрический фактор, λ – толщина межфазного слоя с повышенной проводимостью, L – размер зерна добавки; $0 \leq f_s \leq f$. Как видно, величина f_s зависит от нескольких факторов и в идеальном случае достигает максимума при $f = 0.5$. Проводимость композитных твердых электролитов может быть

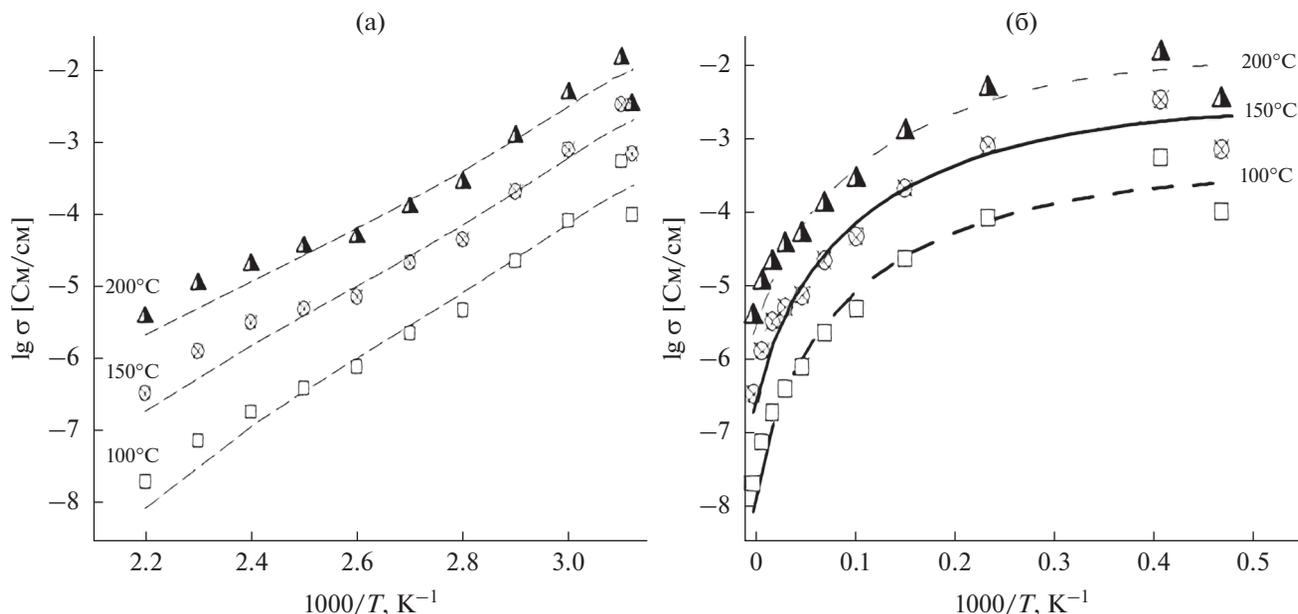


Рис. 3. Изменение удельной проводимости композитов $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ в зависимости от мольной (а) и объемной (б) доли нанодиазмов $\text{C}_{\text{НА}}$ в композитах. Линиями показаны теоретические зависимости, полученные подгонкой уравнения (2) под экспериментальные значения (символы).

рассчитана с помощью модифицированного уравнения смешения [15]

$$\sigma^{\alpha(f)} = \sigma_1^{\alpha(f)}(1-f-f_s) + \sigma_s^{\alpha(f)}f_s + \sigma_2^{\alpha(f)}f, \quad (2)$$

где σ_1 и σ_2 – проводимости чистых фаз ионной соли и добавки, соответственно; σ_s – эффективная проводимость межфазной области; параметр $\alpha(f)$ определяется с помощью линейной зависимости

$$\alpha(f) = \alpha_1(1-f) + \alpha_2f, \quad (3)$$

где параметры $0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ определяются морфологией композита. Для описания всех экспериментальных данных необходимо учитывать также температурные зависимости проводимости. Проводимость порошка нанодиазмов, измеренная в прижимной двухэлектродной ячейке, составила менее 10^{-10} См/см, поэтому для оценки было принято, что значение σ_2 равно 10^{-10} См/см и не зависит от температуры. Для расчета объемной проводимости LiClO_4 (σ_1) и проводимости межфазных областей (σ_s) использовались уравнения Аррениуса:

$$\sigma_1 = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (4)$$

$$\sigma_s = \frac{A_s}{T} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (5)$$

где A_1, A_s – предэкспоненциальные множители проводимости, E_1, E_s – соответствующие значения энергии активации. Подгонка проводилась в программе MathCad 14.0. В результате подгонки

были оценены следующие параметры: $A_1, E_1, A_s, E_s, \gamma, \alpha_1, \alpha_2$, достаточные для получения теоретических зависимостей проводимости во всей исследованной области концентраций и температур. Расчетные параметры, полученные подгонкой, приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 2б и 3 теоретические кривые (линии) удовлетворительно описывают экспериментальные данные (символы) в интервале температур 50–200°C при концентрации нанодиазмов $0 \leq x \leq 0.92$.

Анализ экспериментальных аррениусовских зависимостей показал, что эффективное значение энергии активации проводимости E_a уменьшается с увеличением x от $E_a = 0.81$ эВ – для чистого LiClO_4 до 0.61 эВ при $x = 0.8$.

Таблица 1. Значения параметров, используемых для описания проводимости композитов $\text{LiClO}_4-\text{C}_{\text{НА}}$, полученные подгонкой теоретических зависимостей (1)–(5) под экспериментальные значения проводимости

Параметр	Значение
$\lg(A_1, \text{Cm/cm})$	7.6 ± 0.4
$E_1, \text{эВ}$	0.81 ± 0.02
$\lg(A_s, \text{Cm/cm})$	1.8 ± 0.4
$E_s, \text{эВ}$	0.61 ± 0.02
γ	1.8 ± 0.1
α_1	0.20 ± 0.01
α_2	0.80 ± 0.02

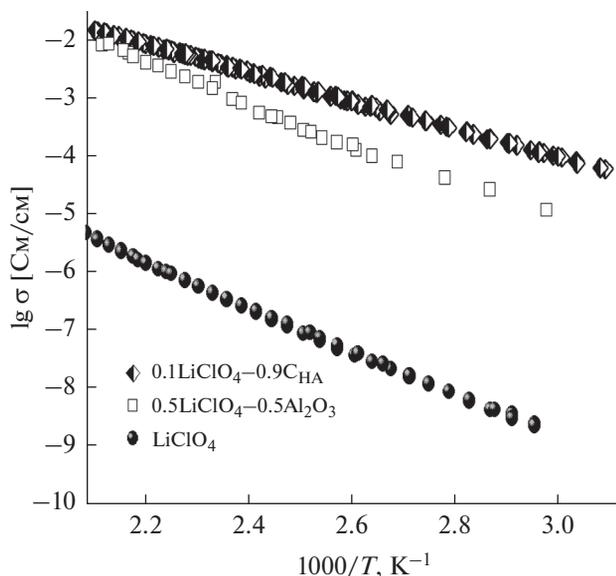


Рис. 4. Температурные зависимости композиционных электролитов с максимальной проводимостью $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ [24] и $0.1\text{LiClO}_4-0.9\text{C}_{\text{НА}}$ в сравнении с проводимостью чистого LiClO_4 .

На рис. 4 представлено сравнение транспортных свойств чистого LiClO_4 [25], композиционных электролитов, обладающих максимальной проводимостью с добавкой нанокристаллического оксида алюминия $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ [25] и композита с добавкой наноалмазов $0.1\text{LiClO}_4-0.9\text{C}_{\text{НА}}$. Сравнение показывает, что проводимость композита с неоксидной добавкой выше во всем исследованном диапазоне температур, а при низких температурах отличие значений проводимости доходит до одного порядка величины (рис. 4). Увеличение значений проводимости может быть связано с более высоким значением удельной поверхности наноалмазов ($S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с оксидом алюминия ($S_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом, композиционные твердые электролиты с добавкой наноалмазов могут оказаться перспективными твердыми электролитами для применения в электрохимических устройствах.

Электрохимические свойства

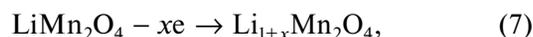
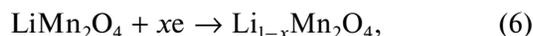
Для возможного использования материала в твердотельных электрохимических устройствах необходимо знать область его электрохимической стабильности. Согласно литературным данным [25], напряжение разложения перхлората лития составляет $E = 4.5 \text{ В}$. Изготовленные с помощью метода горячего прессования твердотельные электрохимические ячейки $\text{Э}/0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{Э}$, где $\text{Э} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}$ и C (графит) были исследованы методом ЦВА при температуре

100°C при скорости развертки напряжения 10 мВ/с в диапазоне напряжений от 0 до 5 В для $\text{Э} = \text{C}$ и от 0 до 4 В для $\text{Э} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}$.

По данным циклической вольтамперометрии, представленным на рис. 5а, в ячейке с графитовым электродом при увеличении напряжения выше 3.5 В наблюдается рост тока, по-видимому, связанный с электрохимическим разложением электролита. Таким образом, при использовании композитов в электрохимических устройствах не рекомендуется использовать напряжение, превышающее это значение.

Была исследована электрохимическая устойчивость композита в контакте с различными металлическими электродами. Анализ вольтамперограмм, представленных на рис. 5б, 5в, показал, что при контакте с Ni , Al и Cu не наблюдается существенного роста тока, связанного с электрохимическим разложением электролита $0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}$. Следовательно, эти металлические электроды можно применять в качестве токоотводов в устройствах с исследуемыми композитами. В ячейке с серебряными электродами наблюдается заметное увеличение тока в широкой области напряжений выше 1.5 В, что указывает на протекание фарадеевских процессов, причина которых пока не ясна.

Для подтверждения наличия ионной проводимости по ионам лития был изготовлен твердотельный аккумулятор $\text{LiMn}_2\text{O}_4/0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ и исследованы его зарядно-разрядные характеристики при температуре 180°C (рис. 6). При пропускании тока 5 мкА через ячейку на электродах протекали процессы:



в результате которых между электродами устанавливалась ЭДС около 1 В. Это значение сохранялось в течение нескольких часов, а затем медленно снижалось. При разряде током 5 мкА напряжение быстро уменьшалось, т.е. кулоновская эффективность процесса заряда-разряда оказалась малой. Установившееся значение напряжения соответствует ожидаемому значению для электрохимической ячейки $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiClO}_4/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, что указывает на то, что заряд происходит за счет процессов (6) и (7). Так как эксперимент проводили в среде воздуха, то низкая кулоновская эффективность процесса заряда-разряда обусловлена протеканием паразитных процессов, вероятно, с участием молекул воды в газовой фазе.

Для исследования возможности практического использования композитов в качестве электролита для твердотельных суперконденсаторов была изготовлена симметричная ячейка $\text{C}/0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}$. Для сравнения была собрана ячейка с

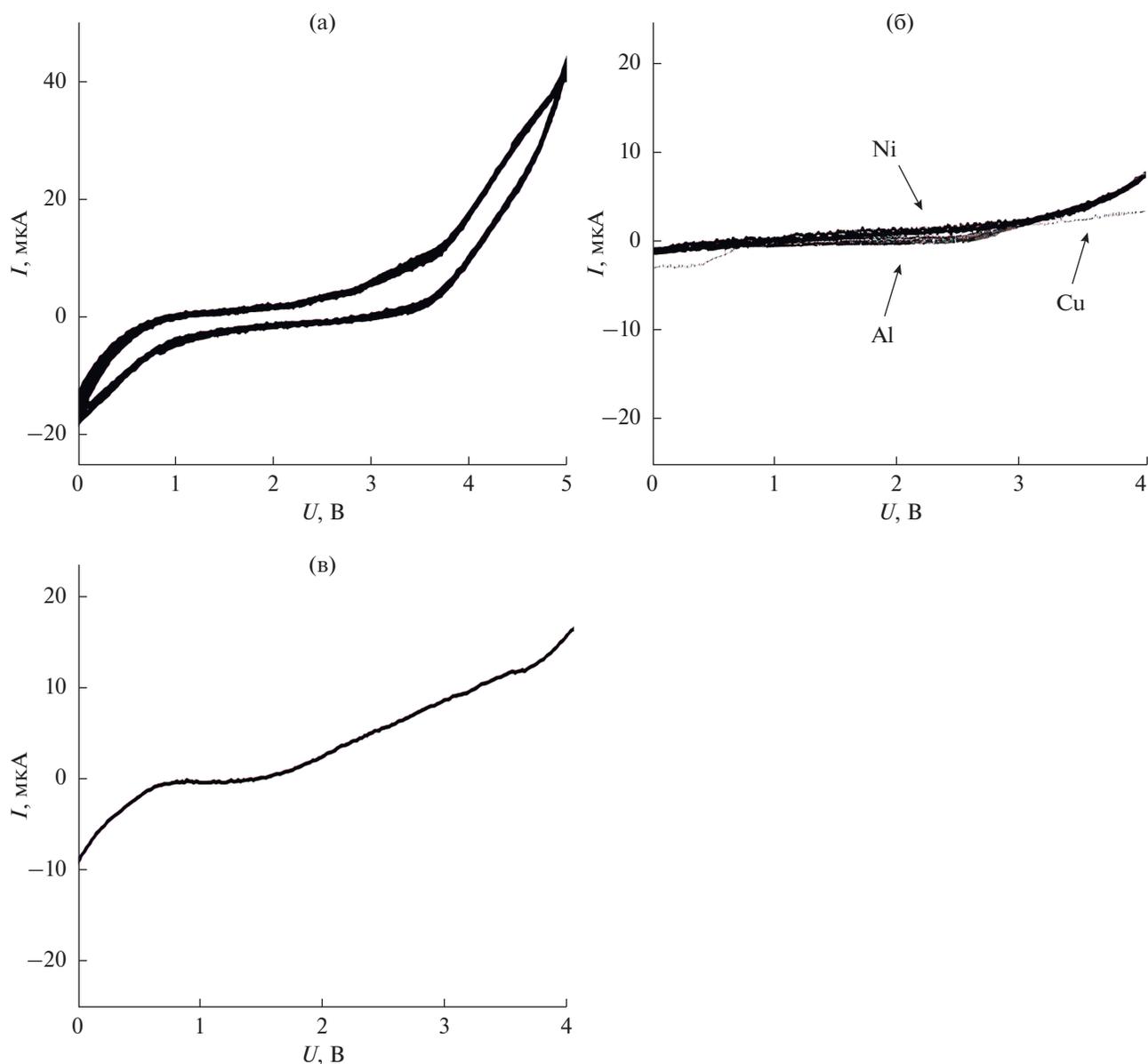


Рис. 5. Вольтамперограммы твердотельных электрохимических ячеек $\Theta/0.2\text{LiClO}_4-0.8\text{C}_{\text{НА}}/\Theta$, где Θ = графит (а), Ni, Al, Cu (б) и Ag (в).

жидким электролитом (1 М раствор LiClO₄ в ацетонитриле) и электродами из того же электродного материала, и исследованы электрохимические характеристики обеих ячеек.

Для симметричной ячейки с идентичными электродами, одинаковыми по массе, величины накопленного заряда и емкости определялись по формулам (8) и (9):

$$\Delta Q = \frac{1}{v} \int_{v_1}^{v_2} I(U) dU, \quad (8)$$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta Um} = \frac{2I}{vm}, \quad (9)$$

где $I(U)$ и I – реальное и среднее значения тока соответственно, m – масса электрода (г), v – скорость развертки (В/с).

Ранее было показано [26], что значения поверхностной емкости углеродных материалов в жидких электролитах составляют $\sim 0.1 \text{ Ф/м}^2$. Таким образом, для используемого углеродного материала с $S_{\text{уд}} \approx 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ максимальное значение удельной емкости не должно превышать $\approx 300 \text{ Ф/г}$. Экспериментальное значение емкости мезопористого углеродного материала, полученное методом ЦВА в ячейке с жидким электролитом (1 М раствор LiClO₄ в ацетонитриле) при 25°C и скорости развертки напряжения 5 мВ/с, состав-

ляет около 200 Ф/г, вольтамперограммы представлены на рис. 7а. Для сравнения были исследованы электрохимические характеристики твердотельного суперконденсатора. Методом циклической вольтамперометрии были проведены исследования ячейки $C/0.2LiClO_4-0.8C_{НА}/C$ при $T = 100^\circ C$ и скоростях развертки напряжения 5, 10, 100 мВ/с. Полученные вольтамперограммы представлены на рис. 7б. Значения удельной ем-

Таблица 2. Зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала

Скорость развертки потенциала v , мВ/с	Удельная емкость C , Ф/г
100	5 ± 1
50	13 ± 2
10	40 ± 5
5	76 ± 10

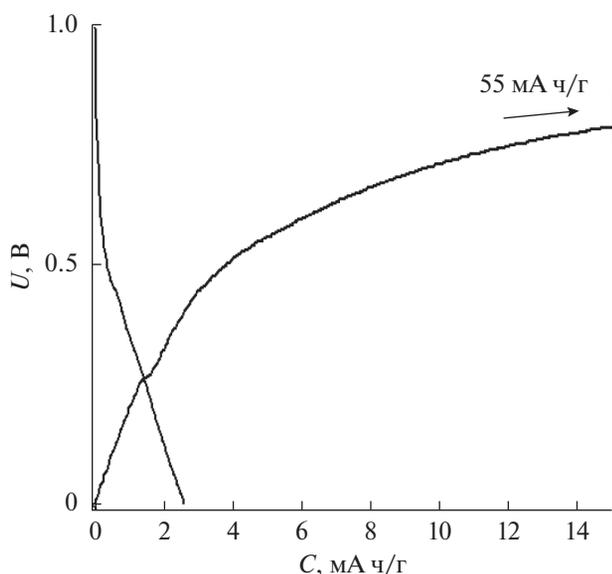


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые ячейки $LiMn_2O_4/0.2LiClO_4-0.8C_{НА}/LiMn_2O_4$.

кости, измеренные при разных скоростях развертки напряжения, представлены в табл. 2.

Сравнение данных, полученных для ячеек с жидким и твердым электролитом (рис. 7а), показало, что значение емкости углеродного материала в твердотельном суперконденсаторе $C/0.2LiClO_4-0.8C_{НА}/C$ составляет 76 Ф/г при $v = 5$ мВ/с, что в 2.5 раза ниже, чем соответствующее значение, полученное в ячейке с жидким электролитом. Относительно низкое значение, емкости, полученное для углеродного материала в твердотельных ячейках $C/0.2LiClO_4-0.8C_{НА}/C$, обусловлено недостатком хорошим межфазным контактом между мезопористым углеродом и перхлоратом лития, вследствие конкуренции процессов смачивания ионной солью поверхности наноалмазов и растекания соли по внутренней поверхности пор углеродной матрицы. Для увеличения емкости необходимо улучшить адгезию ионной соли к поверхности наноалмазов, например, с помощью модификации поверхности наноалмазов поляр-

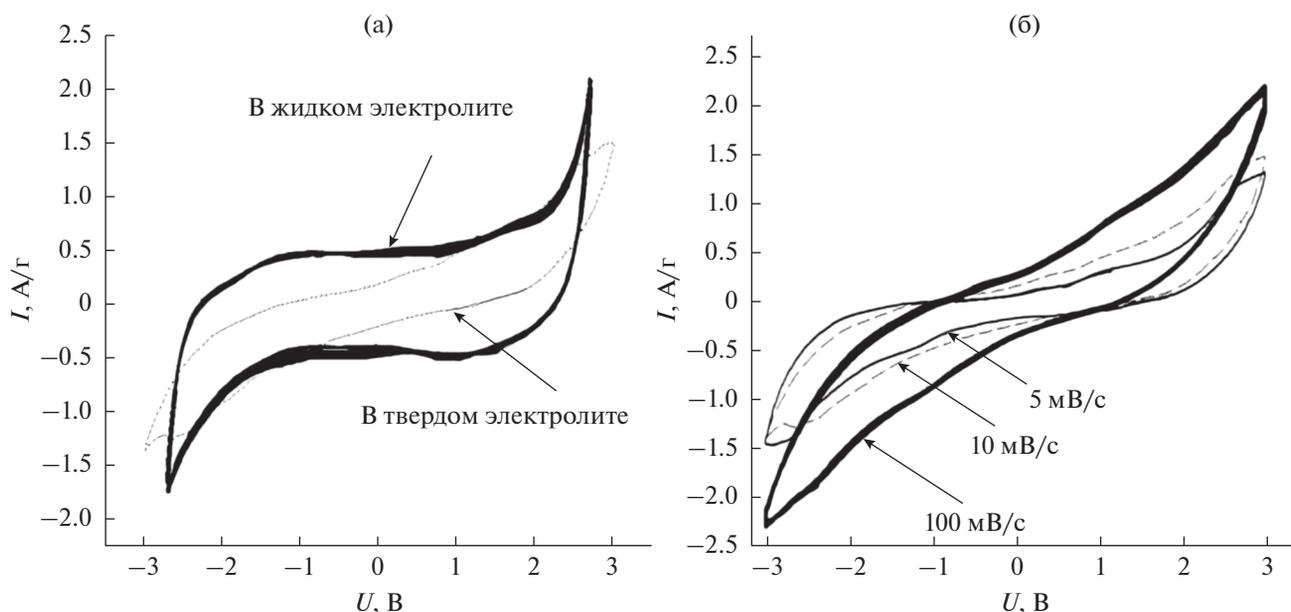


Рис. 7. Сравнение вольтамперограмм, полученных для ячеек $C/электролит/C$ с жидким электролитом (1 М раствор $LiClO_4$ в ацетонитриле) и композиционным твердым электролитом $0.2LiClO_4-0.8C_{НА}$, $v = 5$ мВ/с (а). Вольтамперограммы, полученные для симметричных ячеек $C/0.2LiClO_4-0.8C_{НА}/C$, при разных скоростях развертки напряжения (б).

ными группами. Такие исследования планирует-ся провести в ближайшее время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были впервые исследованы транспортные свойства твердых композиционных электролитов $(1 - x)\text{LiClO}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ ($0 < x \leq 0.92$) в широком диапазоне концентраций. Было показано, что значение проводимости проходит через максимум с ростом концентрации нанодiamondов. Максимальным значением проводимости характеризуется состав $0.1\text{LiClO}_4 - 0.9\text{C}_{\text{НА}}$ ($\sigma = 8 \times 10^{-4}$ См/см при 100°C). Сравнение значений проводимости композиционных твердых электролитов $0.1\text{LiClO}_4 - 0.9\text{C}_{\text{НА}}$ и композиционного твердого электролита с оксидной добавкой $0.5\text{LiClO}_4 - 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ в широком интервале температур показало, что проводимость композита с неоксидной добавкой выше во всем исследованном диапазоне, что может быть связано с более высоким значением удельной поверхности нанодiamondов по сравнению с Al_2O_3 . Согласно исследованиям электрохимической стабильности твердого электролита в ячейках $\text{Э}/0.2\text{LiClO}_4 - 0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{Э}$ (где $\text{Э} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}$ и графит), проведенным с помощью метода ЦВА, показано, что при работе с графитовым и металлическими электродами, за исключением серебра, электролит стабилен в области напряжений до 3.5 В. Методом циклической вольтамперометрии был исследован твердотельный суперконденсатор $\text{C}/0.2\text{LiClO}_4 - 0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}$ при скоростях $v = 5 - 100$ мВ/с при температуре $T = 100^\circ\text{C}$. Значение емкости углеродного материала в твердотельном суперконденсаторе $\text{C}/0.2\text{LiClO}_4 - 0.8\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}$ составило 76 Ф/г при $v = 5$ мВ/с. Таким образом, в работе впервые были исследованы транспортные свойства, электрохимическая стабильность и проведены первые эксперименты, направленные на создание твердотельных устройств на основе нового типа твердых электролитов $\text{LiClO}_4 - \text{C}_{\text{НА}}$ с неоксидной добавкой нанодiamondов. Продемонстрирована принципиальная возможность использования этих электролитов в твердотельных электрохимических устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при поддержке государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект 0237-2021-0007.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukatskaya, M.R., Mashitalir, O., Ren, C.E., Dall'Agnese, Y., Rozier P., Taberna, P.L., Naguib, M., Simon, P., Barsoum, M.W., and Gogotsi, Y., Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide, *Science*, 2013, vol. 341, p. 1502.
2. Torchala, K., Kierzek, K., and Machnikowski, J., Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 86, p. 260.
3. Narayanan, R. and Bandaru, P.R., High rate capacity through redox electrolytes confined in macroporous electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. 86.
4. Gonzalez, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., and Mysyk, R., Review on supercapacitors: technologies and materials, *Renewable Sust. Energy Rev.*, 2016, vol. 58, p. 206.
5. Simon, P. and Gogotsi, Y., Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems, *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, p. 1094.
6. Vellacheri, R., Al-Haddad, A., Zhao, H., Wang, W., Wang, C., and Lei, Y., High performance supercapacitor for efficient energy storage under extreme environmental temperatures, *Nano Energy*, 2014, vol. 8, p. 231.
7. Hikmet, R.A.M., *Organic Electrolytes and Electrodes for Batteries*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H. Jürgen Buschow and Merton C., Eds., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2001, p. 6534.
8. Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Ignatova, A.A., The state-of-the-art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources, *Electrochem. Energy*, 2016, vol. 16, p. 155.
9. Van Aken, K.L., Beidaghi, M., and Gogotsi, Y., Formulation of ionic-liquid electrolyte to expand the voltage window of supercapacitors, *Angew. Chem.*, 2015, vol. 54, p. 4806.
10. Abbas, Q., Mirzaeian, M., Olabi, A.G., and Gibson, D., *Solid State Electrolytes*, Paisley: Elsevier Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2020, p. 1.
11. Yi, C., Liu, W., Li, L., Dong, H., and Liu, J., Polymer-in-salt solid electrolytes for lithium-ion batteries, *Functional Mater. Letters*, 2019, vol. 12, no. 6.
12. Жуковский, В.М., Бушкова, О.В., Лирова, Б.И., Тютюнник, А.П., Анимита, И.Е. Проблема быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2001. Т. 45. С. 35. [Zhu-kovskij, V.M., Bushkova, O.V., Lirova, B.I., Tyutyun-nik, A.P., and Animitsa, I.E., Problem of fast ionic transport in solid polymer electrolytes, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 45, p. 35.]
13. Wu, Z., Xie, Z., Yoshida, A., Wang, Z., Hao, X., Abud-ula, A., and Guan, G., Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review, *Renewable Sust. Energy Rev.*, 2019, vol. 109, p. 367.
14. Иванов-Шиц, А.К., Мури́н, И.В. *Ионика твердого тела* Т. 2, СПб: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2010. 1000 с. [Ivanov-Schitz, A.K. and Murin, I.V., *Solid state ionics* (in Russian), St. Petersburg: S.-Peterburg. Univ, 2010. 1000 p.]

15. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: Publishing House SB RAS, 2008. 258 p.]
16. Liang, C.C., Conduction characteristics of the lithium iodide–aluminum oxide solid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 1289.
17. Chen, L., *Composite Solid Electrolytes*, in *Materials for Solid State Batteries*, B.V.R. Chowdhari, S. Radhakrishna, N.Y., Eds., World Sci. Publ., 1986, p. 69.
18. Uvarov, N.F., Strivastava, O.P., and Hairetdinov, E.F., Composite Solid Electrolytes in the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ System, *Solid State Ionics*, 1989, vol. 36, p. 39.
19. Uvarov, N.F., Hairetdinov, E.F., and Skobelev, I.V., Composite Solid Electrolytes $\text{MeNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Me = Li, Na, K), *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 577.
20. Bekaert, E., Buannic, L., Lassi, U., Llordés, A., and Salminen, J., *Electrolytes for Li- and Na-Ion Batteries: Concepts, Candidates, and the Role of Nanotechnology, in Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, Lide M. Rodriguez-Martinez and Noshin Omar, Eds., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2017, p. 43.
21. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф., Харламова, О.А., Исупов, В.П. *Влияние оксидной добавки на физико-химические свойства композиционных твердых электролитов на основе LiClO_4* . Тез. докл. междунар. конф. “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”, Саратов: Изд. Сарат. ун-та, 2005. С. 387. [Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Harlamova, O.A., and Isupov, V.P., Title, Conf. Proc. “Fundamental problems of electrochemical power engineering” (in Russian), Saratov: Publ. Cent. of the Sar. St. Un., 2005, p. 387.]
22. Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Mateyshina, Yu.G., *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy Synthesis, Characterization and Applications, in A volume in Advanced Nanomaterials*, Vladislav A. Sadykov Ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2019, p. 587.
23. Alekseev, D.V., Mateyshina, Y.G., Komarov, V.Y., Sevast’yanova, E.V., and Uvarov, N.F., Synthesis and characterization of solid composite electrolytes LiClO_4 – Nanodiamonds, *Mater. Today: Proceedings*, 2020, vol. 31, p. 576.
24. Maier, J., *Heterogeneous solid electrolytes*, Chandra, S. and Laskar, A., Eds, New York: Superionic Solids and Solid Electrolytes: Recent Trends Academic Press, 1989, p. 137.
25. Ulihin, A., Uvarov, N., Mateyshina, Y., Brezhneva, L., and Matvienko, A., Composite solid electrolytes $\text{LiClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
26. Centeno, T.A., Hahn, M., Fernández, J.A., Kötz, R., and Stoeckli, F., Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1242.