

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 58, номер 10, 2022

---

---

## Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021). Часть 3

- Нановолокна германия и фосфида германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах (обзор)  
*Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, И. М. Гаврилин* 599
- Теоретический анализ изменения состава системы при электролизе кислого водного раствора хлорида  
*П. А. Задер, Д. В. Конев, Дж. Гун, О. Лев, М. А. Воротынцев* 614
- Особенности применения феррицианида калия в качестве медиатора для функционирования биоанода на основе *Escherichia coli*  
*М. В. Дмитриева, А. С. Фрейман, В. В. Сорокин, А. А. Терентьев, Е. В. Золотухина* 631
- О термодинамике адсорбции водорода на Pt-электродах  
*В. А. Сафонов, Я. Липковски* 638
- Использование гальванического вытеснения для синтеза катализаторов Pt/карбид ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{NbC}$ ), высокоактивных в реакции выделения водорода  
*В. В. Кузнецов, Б. И. Подловченко, К. В. Фролов, М. А. Волков, Д. А. Ханин* 644
- Моделирование характеристик пленки полианилин–ДНК по вольтамперометрическому отклику продукта электрополимеризации  
*Т. Н. Куликова, А. Н. Иванов, Г. А. Евтюгин* 655
- Электроокисление диметилового эфира на Pt/TiO<sub>2</sub>C-катализаторах  
*М. С. Кубанова, А. Б. Куриганова, Н. В. Смирнова* 664
- Синтез и сравнительное исследование электрохимических характеристик твердых электролитов CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>  
*О. Г. Резнических, Т. В. Ярославцева, А. А. Глухов, Н. А. Попов, Н. В. Урусова, Н. Г. Букун, Ю. А. Добровольский, О. В. Бушкова* 676
- 

## Регулярные статьи

- Смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот как перспективный катодный редокс-медиатор гибридного водородно-воздушного топливного элемента  
*Л. З. Абунаева, Е. А. Рубан, М. А. Мячина, П. А. Локтионов, Д. Э. Вераксо, А. А. Пустовалова, М. М. Петров, Д. В. Конев, Н. Н. Гаврилова, А. Е. Антипов* 688
- Металл-углеродные композиты на основе карбонизированного меламинаформальдегидного полимера и их электрокаталитические свойства  
*Н. М. Иванова, З. М. Мулдахметов, Е. А. Соболева, Я. А. Висурханова, Т. С. Животова* 697
- 
-



УДК 544.65

## НАНОВОЛОКНА ГЕРМАНИЯ И ФОСФИДА ГЕРМАНИЯ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ (ОБЗОР)<sup>1</sup>

© 2022 г. Т. Л. Кулова<sup>а, \*</sup>, А. М. Скундин<sup>а, \*\*</sup>, И. М. Гаврилин<sup>а, б</sup><sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия<sup>б</sup>Московский институт электронной техники, Зеленоград, Россия

\*e-mail: tkulova@mail.ru

\*\*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.01.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Краткий обзор основных исследований по применению нановолокон германия, полученных электролизом водных растворов, а также нановолокон фосфида германия в качестве отрицательных электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, проведенных в ИФХЭ РАН.

**Ключевые слова:** германий, нановолокна, литий-ионные аккумуляторы, натрий-ионные аккумуляторы, отрицательный электрод

DOI: 10.31857/S0424857022100085

### ВВЕДЕНИЕ

Круг научных интересов О.А. Петрия был очень широк, и электрохимические свойства наноматериалов занимали там достойное место. Еще в одной из первых (и может быть, наиболее цитируемых) работ [1] рассматривались электролитические смешанные осадки платины и рутения, имеющие характерные размеры в единицы нанометров, и обладающие замечательными электрокаталитическими свойствами в процессе анодного окисления метанола. Сейчас такие осадки относят к категории наноматериалов. В то же время один из последних крупных обзоров [2] также посвящен методам получения наноматериалов.

В настоящей статье суммируются исследования электроосажденных нановолокон германия применительно к их использованию в отрицательных электродах литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов [3–10]. Хотя вообще применению германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах уделяется в последнее время большое внимание [11], литература по нановолокнам германия, как активному электродному материалу, довольно ограничена [12–25]. В большинстве случаев нановолокна германия выращивали на подложках методами осаждения из паровой фазы (CVD-метод). Применение метода катодного осаждения германия осложняется его

высокой активностью по отношению к воде (стандартный потенциал систем Ge/H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>, Ge/GeO<sub>2</sub> и Ge/GeO составляет, соответственно, –0.13, –0.15 и –0.29 В [26]), следовательно, металлический германий способен восстанавливать воду по уравнениям: Ge + 3H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>, Ge + 2H<sub>2</sub>O → GeO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> и Ge + H<sub>2</sub>O → GeO + H<sub>2</sub>). Для решения этой проблемы предлагалось проводить осаждение нановолокон германия из расплавов (в том числе, из ионных жидкостей), что также связано с определенными трудностями, в частности, с образованием аморфных осадков.

В работах [22, 27, 28] предлагалось проводить катодное осаждение нановолокон германия из водных растворов на затравки из жидких металлов (ртуть, галлий). В этом случае первичным продуктом восстановления является низкопроцентный раствор германия в жидком металле, не взаимодействующий с водой. Однако жидкометаллические затравки имеют склонность к коалесценции и растеканию по поверхности подложки. В [29] предлагалось заменить капли жидкого металла на наночастицы твердого, но легкоплавкого металла, в частности индия. Именно такой подход и был использован в настоящей работе при синтезе нановолокон германия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструктивной основой исследуемых электродов были пластинки из титана марки ВТ 1-0

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

толщиной 50 мкм. Вначале на эти подложки наносили массивы наночастиц индия, служащих впоследствии затравками (центрами кристаллизации) нановолокон германия. Предварительно поверхность подложек очищали в смеси  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1 : 4) при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 15 мин, промывали деионизованной водой и сушили в токе аргона. Затем проводили активацию поверхности в смеси  $\text{HF}$  :  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 2 : 6), вновь промывали водой и вновь сушили в токе аргона. Полусферические наночастицы индия наносили вакуумным испарением по методике, разработанной в [29]. Остаточное давление в камере составляло  $10^{-5}$  торр, расстояние от молибденового испарителя до мишени-подложки составляло 20 см. После нанесения индиевых затравок подложки отжигали в вакууме при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

Массивы нановолокон германия наносили в трехэлектродной ячейке, как правило, в гальваностатическом режиме, но с контролем потенциала рабочего электрода. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод, вспомогательный электрод был изготовлен из платиновой пластины. Заданный ток осаждения поддерживали с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Нидерланды). Электролит для осаждения нановолокон готовили растворением  $\text{GeO}_2$  в водном растворе, содержащем 0.5 М сульфата калия и 0.5 М янтарной кислоты (в качестве буферизирующей добавки). Концентрация растворенного  $\text{Ge(IV)}$  составляла 0.05 М. pH раствора доводили до 6.5 добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осаждение проводили при температуре около  $90^\circ\text{C}$ , для термостатирования использовали термостат LAUDA Alpha (ФРГ). (В работе [30] показано, что температура оказывает решающее влияние на структуру осадков: нановолокна осаждаются только при температурах выше  $60^\circ\text{C}$ .)

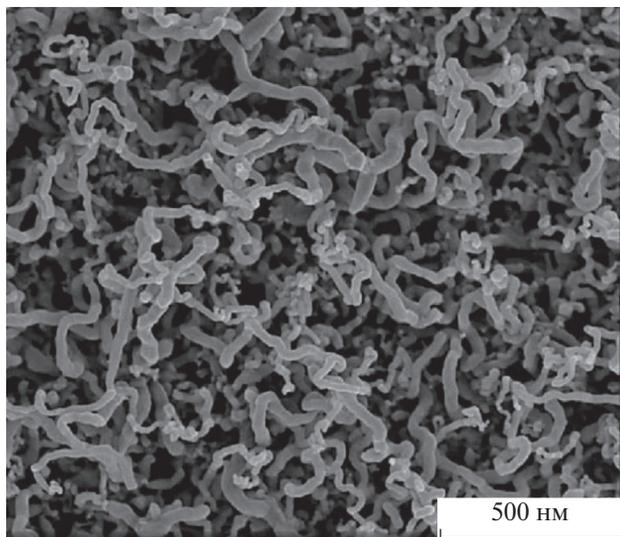
Массу осажденных нановолокон определяли гравиметрически с использованием аналитических весов Mettler Toledo XP 205 (Швейцария) с чувствительностью 10 мкг. Для исследования морфологии индиевых затравок и нановолокон германия использовали сканирующий электронный микроскоп Helios NanoLab 650 (FEI, США) и просвечивающий электронный микроскоп FEI Tecnai G<sup>2</sup> 20 S-Twin (США) с энерго-дисперсионным анализатором (EDAX). Информация о составе нановолокон была получена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр PHI 5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI) на монохроматическом  $\text{AlK}_{\alpha}$ -излучении ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 50 Вт с диаметром области анализа 200 мкм). Фазовый состав определяли методом микродифракции электронов.

Дифрактограммы фосфида германия были получены с помощью рентгеновского дифрактометра Радиян ДР-02. Использовалось излучение медного анода ( $\text{CuK}_{\alpha}$ ) с никелевым фильтром. Идентификация  $\text{GeP}$  произведена с использованием базы данных Crystallography Open Database.

Электрохимические исследования электродов с нановолокнами германия проводили в трехэлектродных герметичных ячейках плоскопараллельной конструкции. Противоеlectроды и электроды сравнения были изготовлены из никелевой сетки с накатанными на нее литием или натрием. Электроды разделялись сепаратором из нетканого полипропилена (УФИМ, Россия). При измерениях при комнатной температуре электролитом служили 1 М  $\text{LiPF}_6$  или 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат (ЭК–ДЭК–ДМК 1 : 1 : 1). Для низкотемпературных измерений был использован 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ) (7 : 3), температура замерзания которого ниже  $-60^\circ\text{C}$ . Все реактивы были приобретены в Aldrich и имели квалификацию “Battery grade”. Содержание воды в электролитах не превышало 20 ppm. Электрохимические ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (ООО “Спектроскопические системы”, Россия). Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 5 ppm. Гальваностатическое циклирование проводили с использованием компьютеризированного стенда (ЗАО “Бустер”, Россия). Циклические вольтамперометрические измерения проводили с использованием многоканального потенциостата Р-20Х (ООО “Элинс”, Россия). Спектры электрохимического импеданса регистрировали с использованием частотного анализатора “Solartron” (Model 1255 HF) и потенциостата “Solartron” (Model 1286) в диапазоне частот от 100 кГц до 100 мГц с амплитудой возмущающего сигнала 10 мВ. Анализ спектров импеданса проводили с использованием пакета программ ZView. Электрохимические измерения в широком температурном диапазоне проводили с использованием камеры тепла-холода КТХ-74-65/165 (Смоленское СКТБ СПУ, Россия). Температура в камере поддерживалась с точностью  $0.2^\circ\text{C}$ . Перед измерениями ячейки в камере выдерживались не менее 1 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Структурные и морфологические измерения.** Как следует из данных сканирующей электронной микроскопии, индиевые зародыши имели полусферическую форму с диаметром 10–30 нм. Поверхностная плотность зародышей имела порядок  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, т.е. зародыши представляли плот-



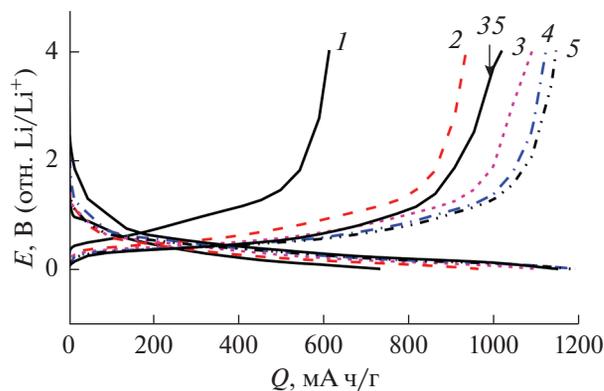
**Рис. 1.** Типичное изображение нановолокон германия в сканирующем электронном микроскопе.

ный слой. На рис. 1 показано изображение нановолокон германия в сканирующем электронном микроскопе. Типичные размеры нановолокон: диаметр 20–40 нм, длина 0.2–0.8 мкм.

На концах нановолокон имелись сферические образования, являющиеся остатками индиевых затравок. Близкая форма нановолокон германия описана также в [13, 22].

На основании данных энергодисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что нановолокна содержали германий, индий и кислород. Среднее содержание индия составляло 8–10%. Кислород находился в форме  $\text{GeO}_2$  и нестехиометрического оксида  $\text{GeO}_x$ , причем содержание последнего увеличивалось с ростом плотности тока осаждения нановолокон.  $\text{GeO}_2$  регистрировался только на самой поверхности нановолокон и легко удалялся кратковременной аргонной бомбардировкой. Предполагается, что этот оксид образовывался просто при контакте образцов с воздухом.  $\text{GeO}_x$  регистрировался на всей глубине нановолокон. Предполагается, что при осаждении нановолокон при плотностях тока выше  $1 \text{ mA/cm}^2$  происходит заметное подщелачивание прикатодного слоя электролита, разрушение комплекса германия с янтарной кислотой с высвобождением анионов  $\text{GeO}_3^{2-}$ . Эти анионы, в свою очередь, катодно восстанавливаются с образованием  $\text{GeO}_x$ . При осаждении нановолокон с плотностью тока  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  подщелачивание прикатодного слоя было намного меньше, и  $\text{GeO}_x$  не обнаруживался.

**Исследования внедрения лития в нановолокна германия.** На рис. 2 приведены типичные гальва-



**Рис. 2.** Зарядно-разрядные кривые электрода из нановолокон германия. Электролит – 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК–ДЭК–ДМК (1 : 1 : 1). Ток  $0.9 \text{ A/g}$ . Номера циклов указаны около кривых.

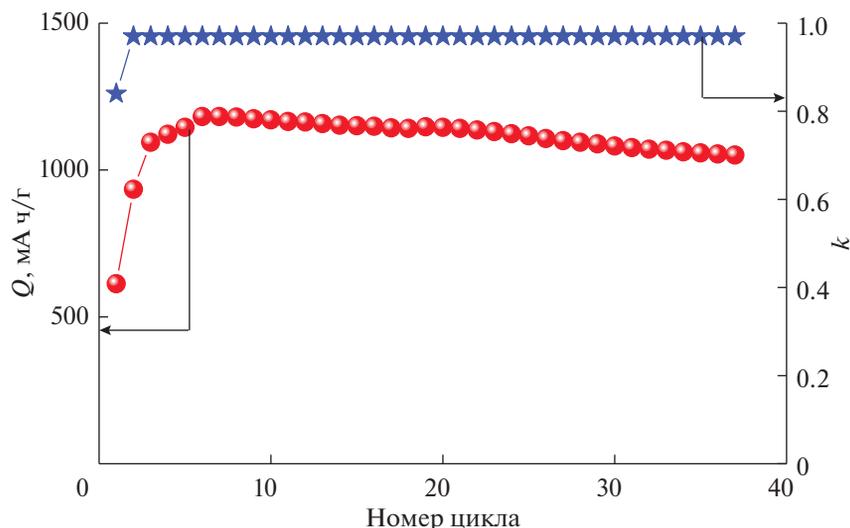
ностатические зарядные и разрядные кривые внедрения и экстракции лития в нановолокна германия при комнатной температуре. Приведены кривые для первых 5 циклов и для 35-го цикла.

Как видно, при использованном токе циклирования  $0.9 \text{ A/g}$ , что примерно соответствует режиму  $0.6 \text{ C}$ , средний потенциал внедрения лития (потенциал, соответствующий половине катодной емкости) составляет около  $0.2 \text{ V}$ , а средний потенциал анодного извлечения лития составляет около  $0.5 \text{ V}$ . Такая разница анодного и катодного потенциалов близка к соответствующей величине для электродов из графита и примерно вдвое меньше, чем разница потенциалов при том же токовом режиме для электродов на основе кремния. В общем, форма и положение гальваностатических кривых, показанных на рис. 2, соответствует доложенным в литературе [21, 22].

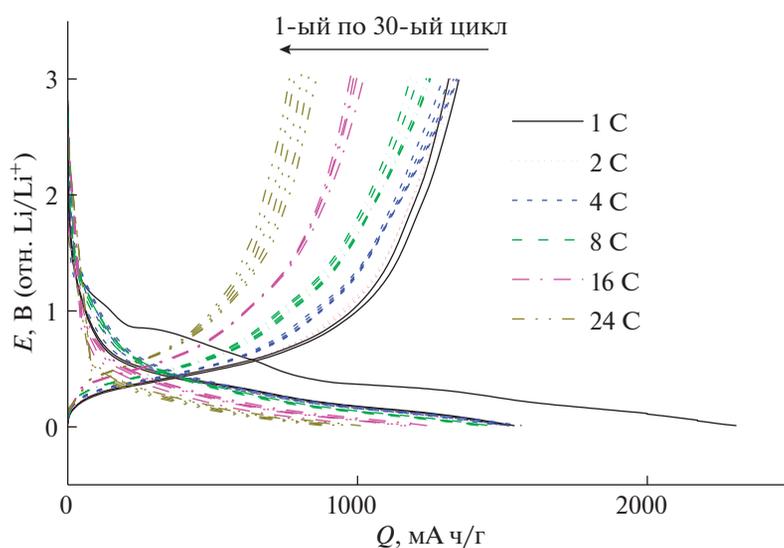
Характерно, что на первом этапе циклических гальваностатических экспериментов (первые 6 циклов) происходило заметное уменьшение разницы средних анодного и катодного потенциалов и некоторое увеличение реализуемой емкости. При последующем циклировании емкость снижалась за счет естественной деградации со скоростью около  $0.3\%$  за цикл (рис. 3).

Вообще рост емкости на первых циклах характерен для материалов, способных внедрять большое количество лития, что связано с некоторым разрушением (пульверизацией) материала и увеличением площади его поверхности. Подобный эффект для кремниевых электродов описан, например, в [31]. По отношению к германию (наносадки германия на волокнах меди с углеродной сердцевиной) такой эффект описан в [32].

Особо следует отметить, что разрядная емкость в расчете на единицу площади поверхности электрода, полученная в настоящей работе, как правило, значительно превосходит величины, до-



**Рис. 3.** Изменение разрядной емкости ( $Q$ ) и эффективности циклирования ( $k$ ) для электрода с нановолокнами германия при токе 0.9 А/г.



**Рис. 4.** Зарядные и разрядные гальваностатические кривые, полученные в режимах от 1 до 24 С (1 С = 1500 мА/г).

ложенные в литературе [33–35]. (Правда, в работе [36] для тонкопленочного макета получены емкости 0.4–0.7 мА ч/см<sup>2</sup>, что сопоставимо с результатами настоящего исследования.)

Как следует из анализа рис. 3, кулоновская эффективность циклирования (в данном случае отношение емкости при разряде к емкости при предыдущем заряде) на первом цикле составила всего около 84% (в некоторых экспериментах бывала и меньше), однако уже на втором и всех последующих циклах выросла до 97–98%, что свидетельствует о формировании надежной пассивной пленки (SEI, solid electrolyte interphase) на германии при первой катодной поляризации

и качественно согласуется с данными работ [21, 22, 32, 33].

На рис. 4 приведены зарядные и разрядные кривые, полученные при разных плотностях тока. При каждой плотности тока регистрировали по пять последовательных циклов.

Рисунок 5 более наглядно показывает влияние плотности тока циклирования на емкость электрода на основе нановолокон германия.

Как видно, при циклировании в режимах до 4 С удельная емкость остается практически на первоначальном уровне и мало изменяется по мере циклирования. Даже при циклировании в ре-

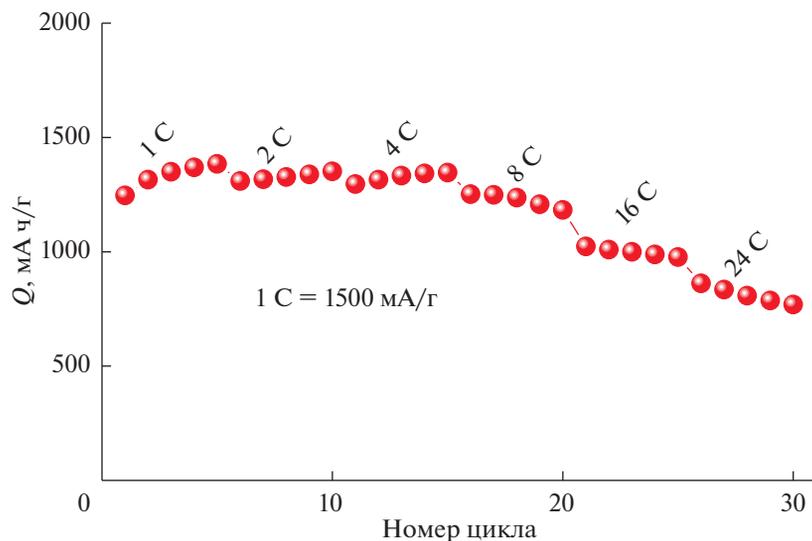


Рис. 5. Влияние плотности тока циклирования на удельную емкость нановолокон германия.

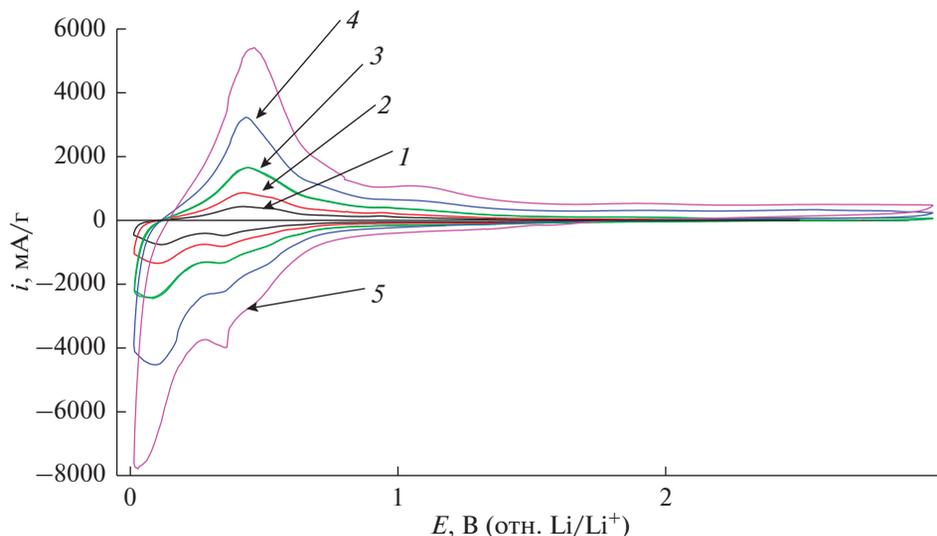


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы на электроде с нановолокнами германия при скоростях развертки потенциала: 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4) и 0.8 (5) мВ/с.

жиме 24 С (полный разряд за 2–3 мин) удельная емкость сохраняется на уровне 700–800 мА ч/г, что является очень хорошим показателем для такого форсированного режима.

На рис. 6 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на электроде с нановолокнами германия при разных скоростях развертки потенциала.

На катодных ветвях вольтамперограмм можно различить несколько максимумов, соответствующих внедрению лития, а на анодных ветвях различаются максимумы, соответствующие экстракции лития. В общем, потенциалы анодных максимумов более положительны, чем потенциалы

соответствующих катодных максимумов, что является мерой замедленности процессов внедрения-экстракции лития. В целом форма вольтамперограмм, показанных на рис. 6, согласуется с данными литературы для разных электродов на основе наноструктур и наноконпозитов германия [37–44].

Интегрированием анодных ветвей были рассчитаны емкости, соответствующие экстракции лития при разных скоростях развертки потенциала, и оказалось, что при скоростях развертки от 0.05 до 0.4 мВ/с емкость не зависит от скорости развертки, и лишь при развертке потенциала со скоростью 0.8 мВ/с несколько снижается и со-

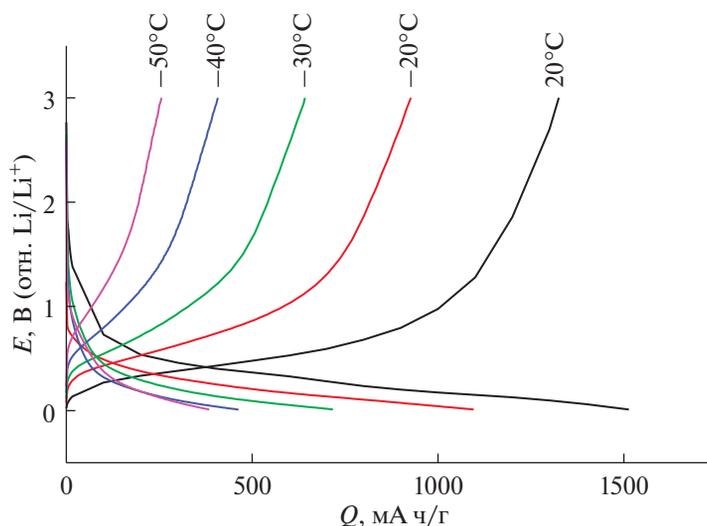


Рис. 7. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые электрода с нановолокнами германия при температурах от +20 до  $-50^{\circ}\text{C}$ .

ставляет 1284, 1295, 1270, 1285 и 1100 мАч/г при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8 мВ/с. Практическая независимость емкости от скорости развертки потенциала объясняется скорее всего условиями ограниченной диффузии. Критерием перехода от конечной диффузии к полубесконечной при диффузии в цилиндр радиусом  $r$  служит соотношение  $D\Delta E/v > r^2$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\Delta E$  – интервал потенциалов,  $v$  – скорость развертки потенциала [45]. В данном случае коэффициент диффузии может быть оценен (по порядку величины) как  $10^{-15}$ – $10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с. Такие же значения коэффициента диффузии были получены и из импедансных измерений.

Как известно, обычные литий-ионные аккумуляторы работоспособны при температурах от 0 до  $+50^{\circ}\text{C}$  (иногда в качестве нижней температуры работоспособности указывают  $-20^{\circ}\text{C}$ , но при этом энергия аккумуляторов составляет не более 5% от энергии, отдаваемой при комнатной температуре). Большинство коммерческих литий-ионных аккумуляторов основано на так называемой традиционной электрохимической системе с отрицательным электродом (анодом), изготовленным из углеродного материала. Общеизвестно, что именно такой электрод теряет свою работоспособность при снижении температуры. Поэтому при исследованиях новых электродных материалов представляет интерес оценить их работоспособность при низких температурах.

В настоящей работе проводили гальваностатическое циклирование ячеек с электродами на основе нановолокон германия при плотности тока 1500 мА/г (что близко к режиму 1 С) и температурах от  $+20$  до  $-50^{\circ}\text{C}$ . При каждой температуре

проводили последовательно по 5 зарядно-разрядных циклов. Как уже указывалось, в этой серии экспериментов обычный этиленкарбонатный электролит был заменен на 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ) (7 : 3).

На рис. 7 показаны зарядные и разрядные кривые, полученные при разных температурах. Важно отметить, что здесь заряд и разряд всегда проводился при одной и той же температуре.

При наиболее низкой из исследованных температур обратимая емкость электрода на основе нановолокон германия составляет около 255 мАч/г, что составляет 22% от емкости, реализуемой при комнатной температуре. Работоспособность при столь низкой температуре представляет еще одно достоинство электродов на основе нановолокон германия. Наглядное представление о количественном влиянии температуры на обратимую емкость германиевых электродов дает рис. 8.

На рис. 9 температурная зависимость зарядной и разрядной емкости представлена в аррениусовских координатах. Смысл такого представления подробно обсужден в [46, 47] и связан с влиянием температуры на коэффициент твердофазной диффузии лития. При температурах ниже некоторой коэффициент диффузии снижается настолько, что диффузия в нановолокне переходит в условия полубесконечной. Таким образом, температурная зависимость емкости (в данном случае при температурах  $-20^{\circ}\text{C}$  и ниже) отражает температурную зависимость коэффициента диффузии лития. Наклон низкотемпературных участков на рис. 9 соответствует энергии активации диффузии около 20 кДж/моль. Такие же значения были получены из импедансных измерений.

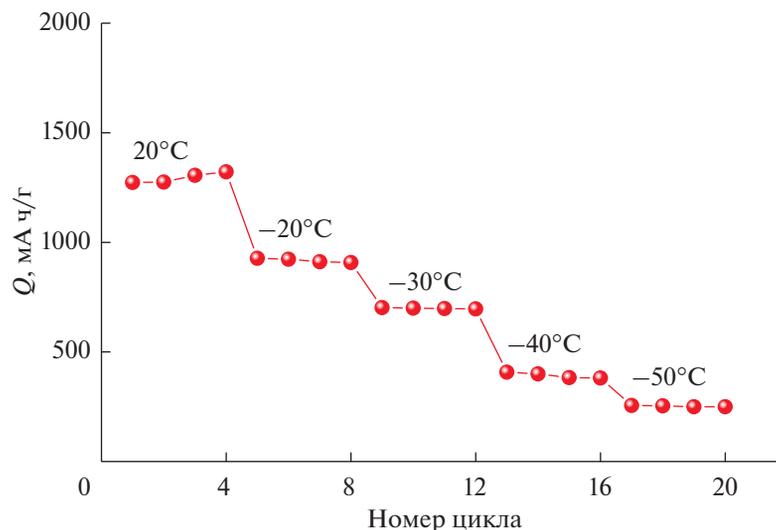


Рис. 8. Изменение удельной емкости электрода на основе нановолокон германия при изменении температуры.

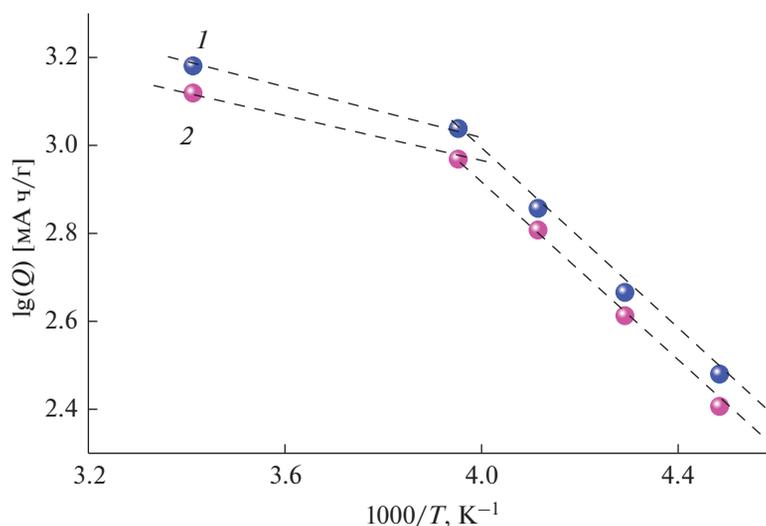
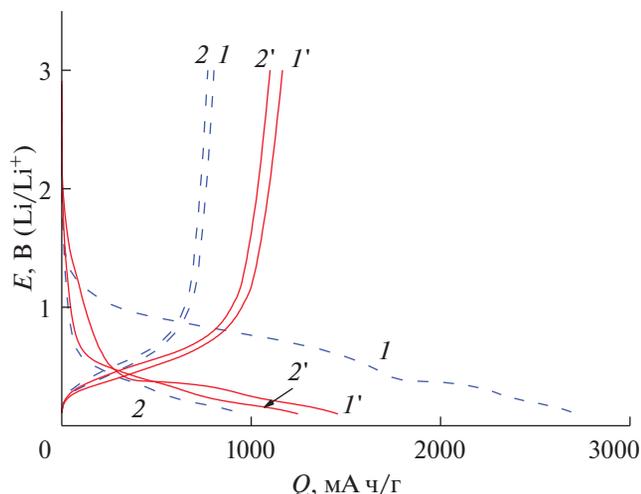


Рис. 9. Температурная зависимость зарядной (1) и разрядной (2) емкости.

Использование электролитов на основе пропиленкарбоната вместо этиленкарбонатных электролитов позволяет существенно расширить температурный интервал работоспособности электродов из нановолокон германия, но приводит также к заметному росту необратимой емкости в начальный период циклирования. Как известно, основным источником необратимых потерь емкости являются процессы восстановления электролита на отрицательном электроде. Продукты необратимого восстановления электролита (как растворителя, так и аниона соли) могут быть газообразными, частично растворимыми в электролите и нерастворимыми в электролите. В последнем случае они осаждаются на поверхности электрода и образуют пассивную пленку, известную как SEI.

Огромное влияние на состав и свойства SEI оказывают различные добавки в электролит, из которых наибольшей популярностью пользуется винилкарбонат (ВК). Влиянию ВК на образование SEI на углеродистых материалах и материалах на основе кремния посвящено большое количество исследований, но только в одной работе [18] указано на его роль при образовании SEI на нановолокнах германия. В настоящей работе впервые исследован электролит состава 1 М LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК-ДМЭ (7 : 3) с 2 мас. % ВК для электродов на основе нановолокон германия.

На рис. 10 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые германиевых электродов для первого и второго циклов при циклирова-



**Рис. 10.** Зарядные и разрядные кривые электродов на основе нановолокон германия для первого ( $I, I'$ ) и второго ( $2, 2'$ ) циклов в электролитах без добавки ( $1, 2$ ) и с добавкой 2% ВК ( $I', 2'$ ).

нии в вышеуказанном электролите с добавкой ВК и без добавки. Из рис. 10 хорошо видно, что добавка ВК в электролит приводит к существенному изменению формы катодной кривой первого цикла, а именно к исчезновению продолжительного плато в области потенциалов 1.5–0.45 В, т.е. к снижению необратимой емкости 1-го цикла германиевого электрода. Так, необратимая емкость в электролите без добавки ВК составила около 1900 мА ч/г, добавка 2% ВК к электролиту привела к снижению необратимой емкости до

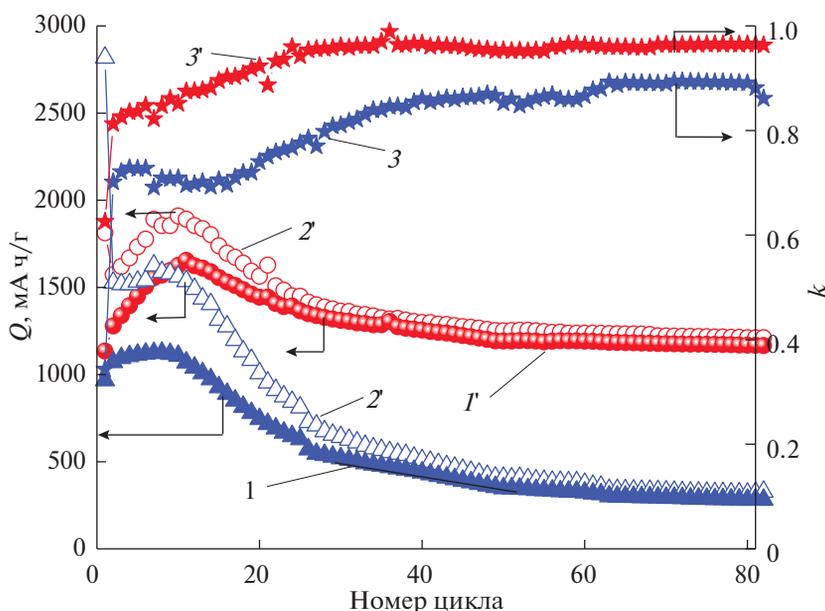
360 мА ч/г. Кроме того, обратимая (анодная) емкость нановолокон германия в электролите с добавкой ВК оказалась выше, чем в электролите без добавок.

Рисунок 11 показывает динамику изменения катодной и анодной емкостей, а также кулоновской эффективности циклирования нановолокон германия в электролитах с добавкой 2% ВК и без добавки. В обоих электролитах наблюдается уже отмечавшийся выше рост емкости на первых 10–15 циклах, что связано с пульверизацией частиц германия.

После 15-го цикла заряда–разряда (рис. 11) удельная емкость нановолокон германия в электролите без добавок начинает постепенно снижаться от цикла к циклу, в то время как удельная емкость германия в электролите с добавкой ВК остается практически постоянной, по крайней мере в течение 80 циклов. Потеря емкости нановолокон германия в электролите без добавки ВК составила 65% за первые 50 циклов.

Улучшение электрохимических характеристик нановолокон германия в электролите с добавкой ВК однозначно связано с формированием SEI, влияющей на ионную проводимость по литию, а также деградацию при циклировании. Этот вывод был подтвержден также исследованиями методом спектроскопии электрохимического импеданса.

**Исследования внедрения натрия в нановолокна германия.** Германий, в принципе, способен образовывать интерметаллические соединения с натрием вплоть до состава  $\text{Na}_3\text{Ge}$  (что соответствует теоретической удельной емкости 1107 мАч/г) [48],



**Рис. 11.** Изменение анодной ( $I, I'$ ) и катодной ( $2, 2'$ ) емкостей ( $Q$ ) и кулоновской эффективности ( $k$ ) электродов ( $3, 3'$ ) на основе нановолокон германия в электролитах без добавки ( $1, 2, 3$ ) и с добавкой 2% ВК ( $I', 2', 3'$ ).

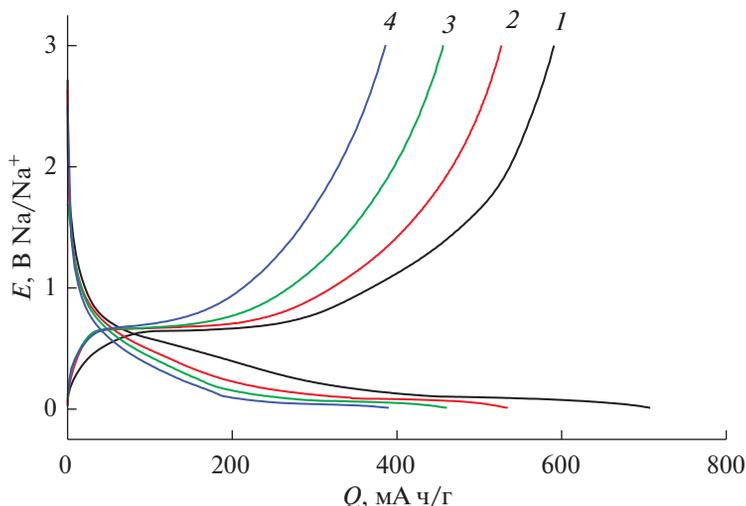


Рис. 12. Зарядные и разрядные кривые при внедрении натрия при плотностях тока, мА/г: 90 (1), 450 (2), 900 (3) и 1800 (4).

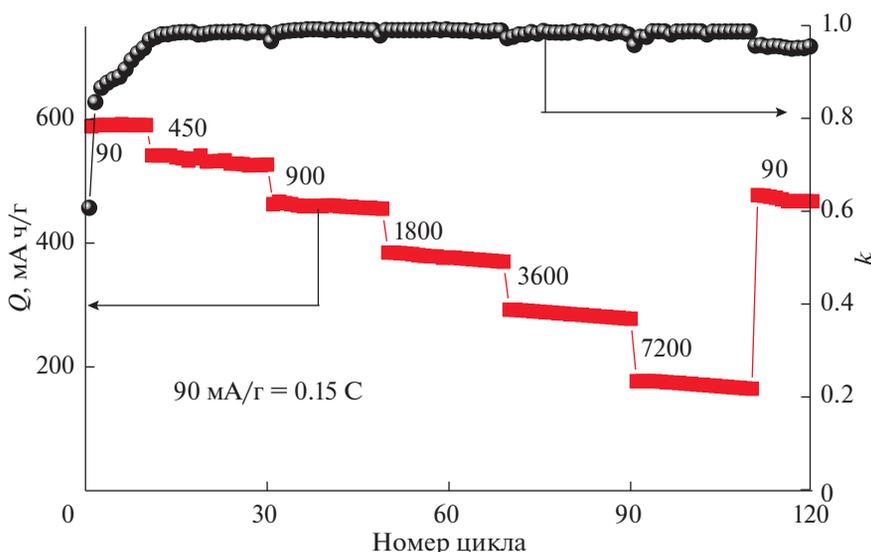


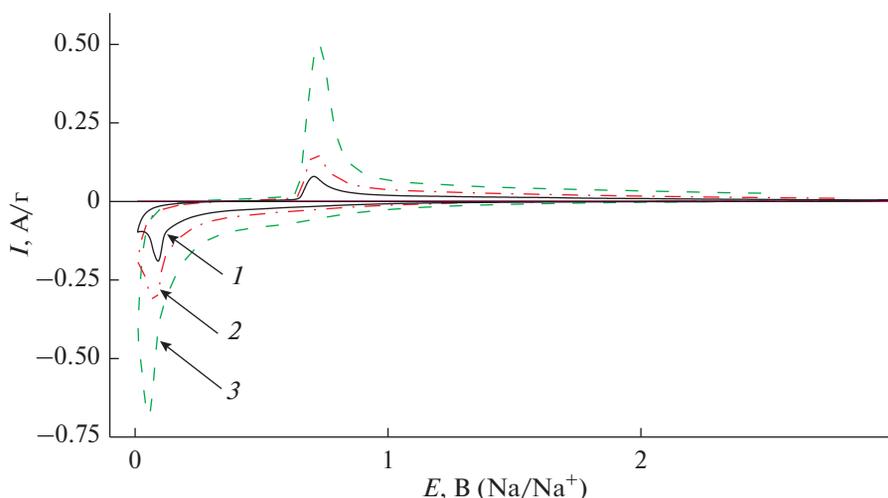
Рис. 13. Зависимость обратимой емкости и кулоновской эффективности ( $k$ ) при внедрении натрия в нановолокна германия от плотности тока (мА/г).

и это делает его привлекательным кандидатом на материал отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов. Однако в литературе встречается очень мало работ, посвященных обратимому внедрению натрия в нановолокна германия. Исключение представляет работа [49], в которой для нановолокон германия доложены значения емкости, соответствующие составу  $\text{Na}_{1.6}\text{Ge}$ .

В настоящей работе исследовали процесс обратимого внедрения натрия в вышеописанные электроды с нановолокнами германия. На рис. 12 показаны зарядные и разрядные гальваностатические кривые, полученные при плотностях тока от 90 до 1800 мА/г (что примерно соответствует режимам от 0.15 до 3 С).

Видно, что обратимая емкость электрода на основе нановолокон германия, реализуемая при внедрении натрия, заметно уступает емкости при внедрении лития, а главное, скорость внедрения натрия почти на порядок меньше, чем при внедрении лития. Это различие в скорости внедрения и экстракции натрия обусловлено, скорее всего, различием в коэффициентах диффузии натрия и лития.

Зависимость обратимой емкости при внедрении натрия от тока циклирования наглядно видна на рис. 13, где приведены данные о циклировании при плотностях тока до 7200 мА/г (примерно 12 С). Из данных рис. 13 следует, что темп деградации при циклировании (насколько можно судить по 20 последовательным циклам) почти не



**Рис. 14.** Циклические вольтамперограммы на электроде с нановолокнами германия при внедрении натрия при скоростях развертки потенциала 0.025 (1), 0.05 (2) и 0.4 (3) мВ/с.

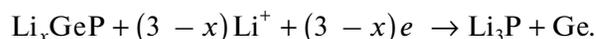
изменяется с ростом плотности тока, что отличает процесс внедрения натрия от внедрения лития, где характер деградации более сложный, а именно на первых 15 циклах происходит постепенное увеличение разрядной емкости вследствие так называемой “разработки электрода”, и, как следствие этого, деградация отсутствует. При дальнейшем циклировании и увеличении плотности тока темп деградации при внедрении лития превышает темп деградации при внедрении натрия. На рис. 13 видно также, что кулоновская эффективность циклирования на 1-м цикле составляет около 61%, а затем постепенно увеличивается, и, начиная примерно с 12-го цикла, держится на уровне 98–99%.

Рисунок 14 представляет результаты вольтамперометрического исследования внедрения натрия.

Видно, что вольтамперограммы внедрения натрия заметно отличаются от вольтамперограмм внедрения лития (рис. 6). Процесс внедрения натрия в германий регистрируется в виде довольно узкого пика при потенциалах 50–60 мВ ( $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), а обратный процесс экстракции натрия – в виде узкого пика при потенциалах 700–710 мВ. Разница потенциалов внедрения и экстракции натрия значительно больше, чем для процессов с участием лития. Токи в максимумах внедрения и экстракции натрия пропорциональны корню из скорости развертки потенциала, что подтверждает диффузионную природу лимитирующей стадии и свидетельствует о реализации условий полубесконечной диффузии. Этот факт подтверждает вывод о том, что коэффициент диффузии натрия в германии заметно меньше, чем коэффициент диффузии лития.

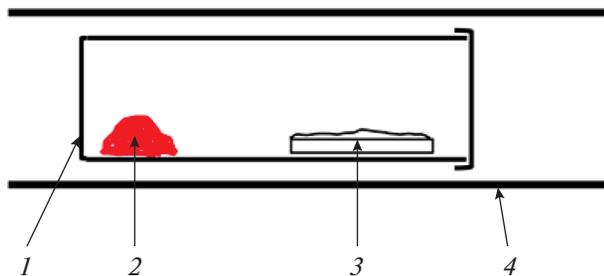
**Исследования внедрения лития и натрия в наностержни фосфида германия.** Способностью обратимо внедрять литий и натрий обладают не толь-

ко наноструктуры металлического германия, но и некоторые из его соединений, из которых наибольший интерес представляют фосфиды. Германий способен образовывать соединения с фосфором состава  $\text{GeP}$ ,  $\text{GeP}_3$  и  $\text{GeP}_5$ , и их принципиальная способность к внедрению лития и натрия была многократно подтверждена [3–8, 17]. Основная проблема высокочемических интеркаляционных материалов – низкая стабильность при циклировании, связанная с разрушением функционального материала. Детальный механизм обратимого внедрения лития и натрия в фосфиды германия до сих пор является предметом дискуссий, но большинство исследователей склоняется к тому, что в этих процессах происходит распад фосфидов на элементы, каждый из которых способен к обратимому внедрению щелочных металлов. Например, при внедрении лития в  $\text{GeP}$  [50] вначале происходит образование соединений внедрения  $\text{Li}_x\text{GeP}$ , а при дальнейшей катодной поляризации происходит конверсия с образованием фосфида лития и элементарного германия:

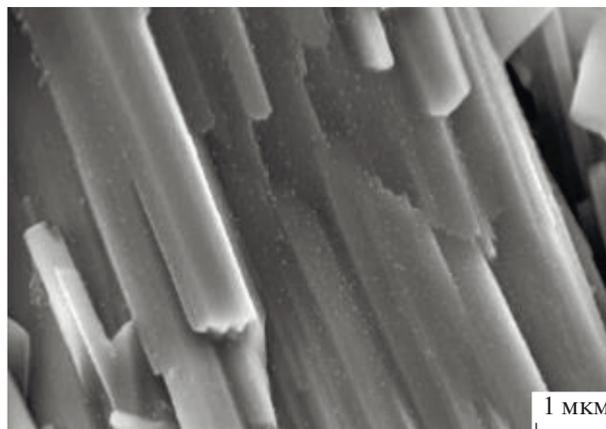


Наконец, при более отрицательных потенциалах происходит образование сплавов германия с литием.

В настоящей работе предложен новый способ синтеза фосфида германия, стабильного при обратимом внедрении лития и натрия. Способ основан на использовании нановолокон германия, описанных в предыдущих разделах. Заготовки в виде титановых пластин с нанесенным массивом нановолокон германия перенесли в перчаточный бокс с атмосферой аргона и там помещали в герметичные ампулы из нержавеющей стали. В эти же ампулы добавляли избыток порошка красного фосфора. Затем эти ампулы помещали в



**Рис. 15.** Схема синтеза фосфида германия: 1 – ампула из нержавеющей стали, 2 – красный фосфор, 3 – титановая пластина с нановолокнами германия, 4 – трубочатая печь.



**Рис. 16.** Изображение фосфида германия в сканирующем электронном микроскопе.

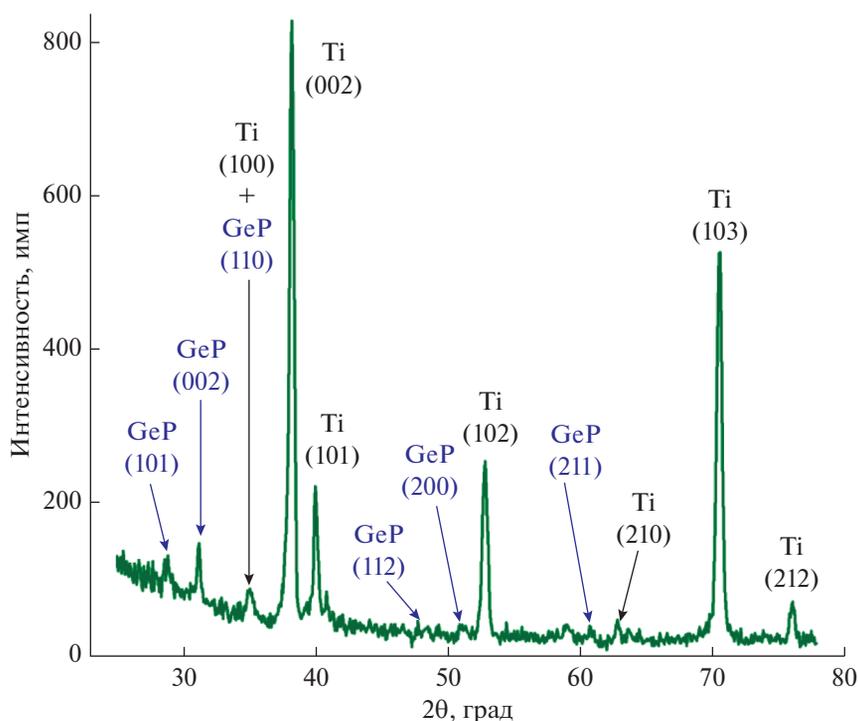
трубочатую печь, где нагревали до температуры 600–650°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем охлаждали естественным образом. При этом фосфор вначале сублимировался, а затем конденсировался на поверхности нановолокон германия, так что получался композит, армированный нановолокнами. Схема синтеза наглядно показана на рис. 15.

Синтезированные образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, электронно-дисперсионного анализа и рамановской спектроскопии.

Электронно-микроскопическое изображение, характеризующее морфологию синтезированного материала, приведено на рис. 16. Как

видно, в результате описанного синтеза нановолокна германия преобразовались в наностержни фосфида германия с диаметром от 250 до 500 нм и длиной от 0.2 до 10 мкм. Электронно-дисперсионным анализом в составе образцов были обнаружены германий, фосфор, титан и кислород. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что фосфид германия имел состав GeP (рис. 17). Образование GeP было подтверждено также результатами спектроскопии комбинационного рассеяния.

На рис. 18 показаны гальваностатические зарядные и разрядные кривые для процессов внедрения-экстракции лития в образец GeP, получен-



**Рис. 17.** Рентгеновский дифракционный спектр образца фосфида германия на титановой подложке.

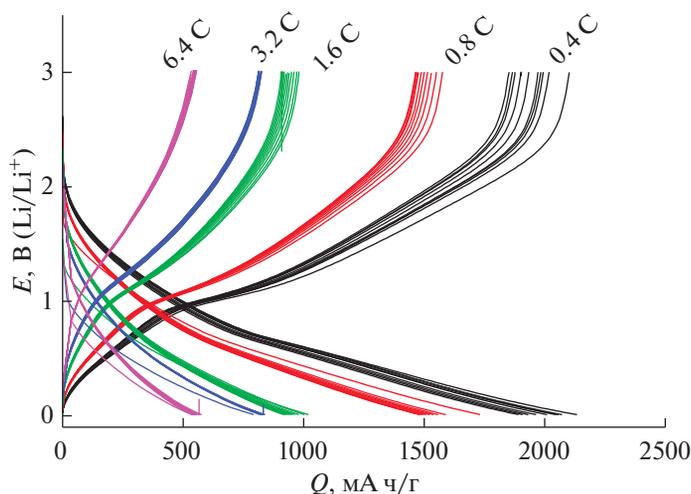


Рис. 18. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые внедрения и экстракции лития в образец фосфида германия в режимах от  $C/2.5$  до  $6.4 C$  ( $6.4 C$  соответствует плотности тока  $12.8 A/g$ ).

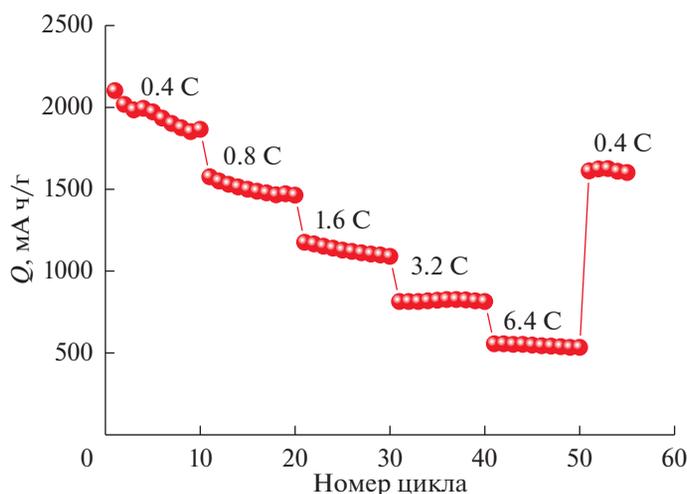


Рис. 19. Изменение емкости фосфида германия при обратимом внедрении лития при изменении токовой нагрузки.

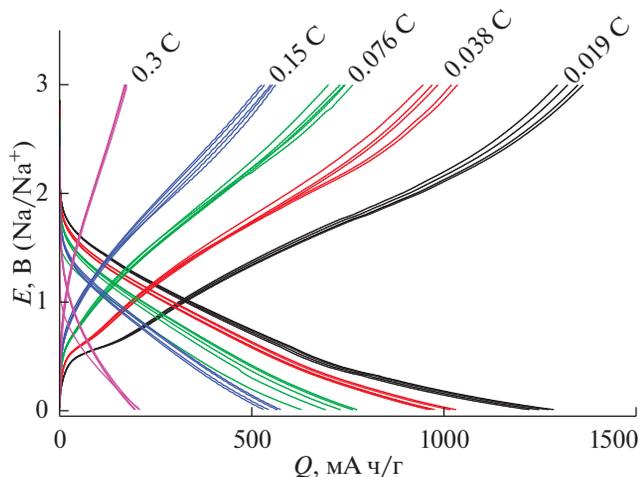


Рис. 20. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые внедрения и экстракции натрия в образец фосфида германия в режимах от  $C/50$  до  $0.3 C$  ( $0.3 C$  соответствует плотности тока  $480 A/g$ ).

ные при разных плотностях тока от  $0.8$  до  $12.8 A/g$ , что соответствует режимам от  $C/2.5$  до  $6.4 C$ . Электролитом в данных экспериментах служил  $1 M$  раствор  $LiClO_4$  в смеси ПК–ДМЭ ( $7 : 3$ ). При малых нагрузках (в режиме  $C/2.5$ ) разрядная емкость электрода с фосфидом германия близка к теоретической ( $1915 mA h/g$ ). При малых нагрузках регистрировалась некоторая деградация электрода по мере циклирования, при увеличении нагрузки темп деградации резко снизился. Более наглядно изменение емкости электрода на основе фосфида германия при обратимом внедрении лития показано на рис. 19.

Синтезированный в настоящей работе фосфид германия обладает способностью и к обратимому внедрению натрия. На рис. 20 приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые, полученные на таком электроде в  $1 M$  растворе  $NaClO_4$  в смеси ПК–ЭК ( $1 : 1$ ) при разных плот-

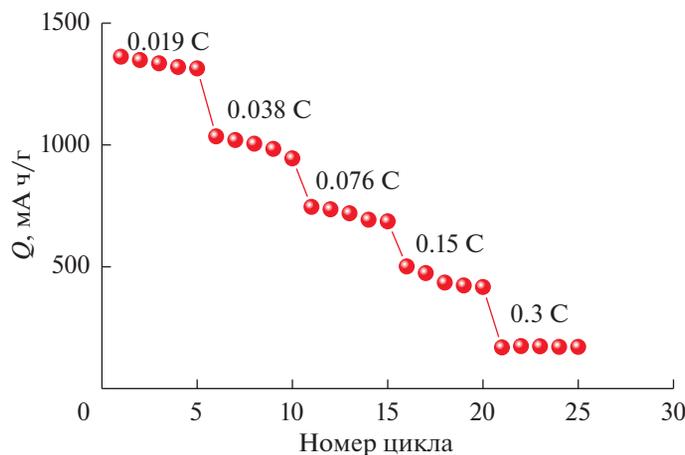


Рис. 21. Изменение емкости фосфида германия при обратимом внедрении натрия при изменении токовой нагрузки.

ностях тока. Обращает на себя внимание тот факт, что и в этом случае токи обратимого внедрения натрия были меньше, чем при обратимом внедрении лития. Рисунок 21 дает количественное представление о влиянии тока нагрузки на обратимую емкость фосфида германия по внедрению натрия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нановолокна германия с характерным диаметром 20–40 мкм были осаждены на титановые подложки с затравками из наночастиц индия из водного комплексного электролита. Электроды с такими нановолокнами обладают способностью к обратимому внедрению лития, при этом их емкость при комнатной температуре составляет около 1500 мА ч/г в режиме до 2 С и около 800 мА ч/г в режиме 24 С. При снижении температуры до  $-50^{\circ}\text{C}$  емкость по внедрению лития уменьшается менее чем в пять раз по сравнению с данными при комнатной температуре. Такие же электроды способны к обратимому внедрению натрия, при этом емкость составляет около 600 мА ч/г при нагрузке 0.15 С и около 180 мА ч/г при нагрузке 12 С.

Методом испарения–конденсации синтезированы наностержни фосфида германия состава GeP, способные к обратимому внедрению лития с емкостью до 1900 мА ч/г и к обратимому внедрению натрия с емкостью до 1300 мА ч/г.

Все исследованные материалы имеют хорошие перспективы для использования в отрицательных электродах литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение 21-13-00160).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрий, О.А. Об активности электролитически смешанных осадков платины и рутения в реакции электроокисления метанола. *ДАН СССР*. 1965. Т. 160. С. 871. [Petrii, O.A., Activity of electrolytically deposited platinum and ruthenium by the electrooxidation of methanol, *Dokl. Akad. Nauk*, 1965, vol. 160, p. 871.]
- Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 159. [Petrii, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, p. 159.]
- Gavrilin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Yu., Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., and Skundin, A.M., Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium, *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, p. 659.
- Гаврилин, И.М., Смолянинов, В.А., Дронов, А.А., Гаврилов, С.А., Трифонов, А.Ю., Кулова, Т.Л., Кузьмина, А.А., Скундин, А.М. Исследование процесса обратимого внедрения лития в наноструктурированные материалы на основе германия. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. S31. [Gavrilin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Yu., Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., and Skundin, A.M., Study of the Process of Reversible Insertion of Lithium into Nanostructured Materials Based on Germanium. *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 907.]
- Kulova, T.L., Gavrilin, I.M., Kudryashova, Yu.O., and Skundin, A.M., A  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Ge}$  electrochemical system for lithium-ion batteries, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 775.
- Gavrilin, I.M., Kudryashova, Yu.O., Kulova, T.L., Skundin, A.M., and Gavrilov, S.A., The effect of growth temperature on the process of insertion/extraction of sodium into germanium nanowires formed by electrodeposition using indium nanoparticles, *Mater. Lett.*, 2021, vol. 287, March 15. Article no. 129303.

7. Gavrilin, I.M., Kudryashova, Yu.O., Kuz'mina, A.A., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Emets, V.V., Volkov, R.L., Dronov, A.A., Borgardt, N.I., and Gavrilov, S.A., High-rate and low-temperature performance of germanium nanowires anode for lithium-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 888, Article no. 115209.
8. Emets, V.V., Gavrilin, I.M., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Sharafutdinova, A.M., and Gavrilov, S.A., Dynamics of changes in the kinetic parameters of germanium nanowires during lithiation/delithiation in a wide temperature range, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 902, Article no. 115811.
9. Kulova, T.L., Gavrilin, I.M., Kudryashova, Yu.O., Skundin, A.M., and Gavrilov, S.A., Cyclability enhancement and decreasing the irreversible capacity of anodes based on germanium nanowires for lithium-ion batteries, *Mendeleev Commun.*, 2021, vol. 31, p. 842.
10. Кулова, Т.Л., Кудряшова, Ю.О., Гаврилин, И.М., Скундин, А.М., Гаврилов, С.А. Анод литий-ионного аккумулятора для работы при пониженных температурах и способ его изготовления. Патент № 2743576 (РФ), 2021. (Бюллетень № 5) по заявке 2020127043 от 12.08.2020.
11. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах (обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 709. [Kulova, T.L. and Skundin, A.M., Germanium in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries (A Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1105.]
12. Chan, C.K., Zhang, X.F., and Cui, Y., High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, p. 307.
13. Farbod, B., Cui, K., Kupsta, M., Kalisvaart, W.P., Memarzadeh, E., Kohandehghan, A., Zahiri, B., and Mitlin, D., Array geometry dictates electrochemical performance of Ge nanowire lithium ion battery anodes, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 16770.
14. Liu, X.H., Huang, S., Picraux, S.T., Li, J., Zhu, T., and Huang, J.Y., Reversible Nanopore Formation in Ge Nanowires during Lithiation–Delithiation Cycling: An In Situ Transmission Electron Microscopy Study, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 3991.
15. Mullane, E., Kennedy, T., Geaney, H., Dickinson, C., and Ryan, K.M., Synthesis of Tin Catalyzed Silicon and Germanium Nanowires in a Solvent–Vapor System and Optimization of the Seed/Nanowire Interface for Dual Lithium Cycling, *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 1816.
16. Kim, G.-T., Kennedy, T., Brandon, M., Geaney, H., Ryan, K.M., Passerini, S., and Appetecchi G.B., Behavior of Germanium and Silicon Nanowire Anodes with Ionic Liquid Electrolytes, *ACS Nano*, 2017, vol. 11, p. 5933.
17. Pandres, E.P., Olson, J.Z., Schlenker, C.W., and Holmberg, V.C., Germanium Nanowire Battery Electrodes with Engineered Surface-Binder Interactions Exhibit Improved Cycle Life and High Energy Density without Fluorinated Additives, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 6200.
18. Kennedy, T., Mullane, E., Geaney, H., Osiak, M., O'Dwyer, C., and Ryan, K.M., High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 716.
19. Silberstein, K.E., Lowe, M.A., Richards, B., Gao, J., Hanrath, T., and Abruña, H.D., Operando X-ray Scattering and Spectroscopic Analysis of Germanium Nanowire Anodes in Lithium Ion Batteries, *Langmuir*, 2015, vol. 31, p. 2028.
20. Yuan, F.-W., Yang, H.-J., and Tuan, H.-Y., Alkanethiol-Passivated Ge Nanowires as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Role of Chemical Surface Functionalization, *ACS Nano*, 2012, vol. 6, p. 9932.
21. Gu, J., Collins, S.M., Carim, A.I., Hao, X., Bartlett, B.M., and Maldonado, S., Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid–liquid–solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 4617.
22. Ma, L., Fahrenkrug, E., Gerber, E., Crowe, A.J., Venable, F., Bartlett, B.M., and Maldonado, S., High-Performance Polycrystalline Ge Microwire Film Anodes for Li Ion Batteries, *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, p. 238.
23. Hao, J., Yang, Y., Zhao, J., Liu, X., Endres, F., Chi, C., Wang, B., Liu, X., and Li, Y., Ionic liquid electrodeposition of strain-released Germanium nanowires as stable anodes for lithium ion batteries, *Nanoscale*, 2017, vol. 9, p. 8481.
24. Chi, C., Hao, J., Liu, X., Ma, X., Yang, Y., Liu, X., Endres, F., Zhao, J., and Li, Y., UV-assisted, Template-free Electrodeposition of Germanium Nanowire Cluster Arrays from an Ionic Liquid for Anodes in Lithium-ion batteries, *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, p. 15210.
25. Mullane, E., Kennedy, T., Geaney, H., and Ryan, K.M., A Rapid, Solvent-Free Protocol for the Synthesis of Germanium Nanowire Lithium-Ion Anodes with a Long Cycle Life and High Rate Capability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p. 18800.
26. Purbaix M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Paris: Gauthier-Villars, 1963.
27. Carim, A.I., Collins, S.M., Foley, J.M., and Maldonado, S., Benchtop Electrochemical Liquid–Liquid–Solid Growth of Nanostructured Crystalline Germanium, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 13292.
28. Fahrenkrug, E., Gu, J., Jeon, S., Veneman, P.A., Goldman, R.S., and Maldonado, S., Room-Temperature Epitaxial Electrodeposition of Single-Crystalline Germanium Nanowires at the Wafer Scale from an Aqueous Solution, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 847.
29. Громов, Д.Г., Павлова, Л.М., Савицкий, А.И., Трифонов, А.Ю. Исследование начальных стадий конденсации Ag и Au на поверхности аморфного углерода при термическом испарении в вакууме. *ФТТ*. 2015. Т. 57. С. 163. [Gromov, D.G., Pavlova, L.M., Savitskii, A.I., and Trifonov, A.Yu., Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum, *Phys. Solid State*, 2015, vol. 57, p. 173.]
30. Гаврилин, И.М., Громов, Д.Г., Дронов, А.А., Дубков, С.В., Волков, Р.Л., Трифонов, А.Ю., Боргардт, Н.И., Гаврилов, С.А. Влияние температуры

- электролита на процесс катодного осаждения нитевидных наноструктур Ge из водных растворов на частицах In и Sn. *ФТП*. 2017. Т. 51. С. 1110. [Gavrilin, I.M., Gromov, D.G., Dronov, A.A., Dubkov, S.V., Volkov, R.L., Trifonov, A.Yu., Borgardt, N.I., and Gavrilov, S.A., Effect of electrolyte temperature on the cathodic deposition of Ge nanowires on In and Sn particles in aqueous solutions, *Semiconductors*, 2017, vol. 51, p. 1067.]
31. Kulova, T.L., Mironenko, A.A., Skundin, A.M., Rudy, A.S., Naumov, V.V., and Pukhov, D.E., Study of Silicon Composite for Negative Electrode of Lithium-Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 1370.
32. Lee, G.H., Shim, H.W., and Kimn, D.W., Superior long-life and high-rate Ge nanoarrays anchored on Cu/C nanowire frameworks for Li-ion battery electrodes, *Nano Energy*, 2015, vol. 13, p. 218.
33. Guo, W., Mei, L., Feng, Q., and Ma, J., Facile synthesis of Ge/C nanocomposite as superior battery anode material, *Mater. Chem. Phys.*, 2015, vol. 168, p. 6.
34. Rudawski, N.G., Yates, B.R., Holzworth, M.R., Jones, K.S., Elliman, R.G., and Volinsky, A.A., Ion beam-mixed Ge electrodes for high capacity Li rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, p. 336.
35. Al-Obeidi, A., Kramer, D., Thompson, C.V., and Monig, R., Mechanical stresses and morphology evolution in germanium thin film electrodes during lithiation and delithiation, *J. Power Sources*, 2015, vol. 297, p. 472.
36. Laforge, B., Levan-Jodin, L., Salot, R., and Billard, A., Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, p. A181.
37. Yoon, T., Song, G., Harzandi, A.M., Ha, M., Choi, S., Shadman, S., Ryu, J., Bok, T., Park, S., and Kim, K.S., Intramolecular deformation of zeotype-borogermanate toward three-dimensional porous germanium anode for high-rate lithium storage, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 15961.  
<https://doi.org/10.1039/c8ta04626c>
38. Yan, S., Song, H., Lin, S., Wu, H., Shi, Y.i., and Yao, J., GeO<sub>2</sub> Encapsulated Ge Nanostructure with Enhanced Lithium-Storage Properties, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, vol. 29, p. 1807946.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.v29.810.1002/adfm.201807946>
39. Zhang, S., Zheng, Y., Huang, X., Hong, J., Cao, B., Hao, J., Fan, Q., Zhou, T., and Guo, Z., Structural engineering of hierarchical micro-nanostructured Ge-C framework by controlling the nucleation for ultralong-life Li storage, *Adv. Energy Mater.*, 2019, vol. 9, p. 1900081.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.v9.19>
40. Fang, S., Shen, L., Li, S., Kim, G.-T., Bresser, D., Zhang, H., Zhang, X., Maier, J., and Passerini, S., Alloying reaction confinement enables high-capacity and stable anodes for lithium-ion batteries, *ACS Nano*, 2019, vol. 13, p. 9511.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04495>
41. Shang, D., Wub, W., Guo, Y., Gu, J., Hua, F., Cao, Z., Li, B., and Yang, S., Room-temperature sodium thermal reaction towards electrochemically active metals for lithium storage, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, vol. 551, p. 10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.100>
42. Chen, Y., Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Yuan, A., Xu, K., and Shah, S.A., In-situ synthesis of Ge/reduced graphene oxide composites as ultra high rate anode for lithium-ion battery, *J. Alloys Comp.*, 2019, vol. 801, p. 90.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.074>
43. Liu, F., Wang, Y., Shi, J., Lin, J., Zhou, W., and Pan, A., A new strategy to prepare Ge/GeO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide microcubes for high-performance lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 318, p. 314.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.076>
44. Fang, Y., Liu, R., Zeng, L., Liu, J., Xu, L., He, X., Huang, B., Chen, Q., Wei, M., and Qian, Q., Preparation of Ge/N, S co-doped ordered mesoporous carbon composite and its long-term cycling performance of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 318, p. 737.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.123>
45. Чуриков, А.В. *Математика диффузии в приложениях к литиевым электрохимическим системам*. М.: Наука, 2015.
46. Тусеева, Е.К., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Влияние температуры на поведение электродов из титаната лития. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1135. [Tuseeva, E.K., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Temperature Effect on the Behavior of a Lithium Titanate Electrode *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1186.]
47. Skundin, A., Kulova, T., Novikova, S., Chekannikov, A., and Kudryashova, Yu., Temperature effect on behavior of electrodes based on sodium vanadophosphate, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 12118.  
<https://doi.org/10.20964/2018.12.87>
48. Wang, Y., Wang, P., Zhao, D., Hu B., Du, Y., Xu, H., and Chang, K., Thermodynamic description of the Ge-Na and Ge-K systems using the CALPHAD approach supported by first-principles calculations, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2012, vol. 37, p. 72.
49. Lu, X., Adkins, E.R., He, Y., Zhong, L., Luo, L., Mao, S.X., Wang, C.-M., and Korgel, B.A., Germanium as a Sodium Ion Battery Material: In Situ TEM Reveals Fast Sodiation Kinetics with High Capacity, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 1236.
50. Li, W., Li, X., Yu, J., Liao, J., Zhao, B., Huang, L., Abdelhafiz, A., Zhang, H., Wang, J.-H., Guo, Z., and Liu, M., A self-healing layered GeP anode for high performance Li-ion batteries enabled by low formation energy, *Nano Energy*, 2019, vol. 61, p. 594.

УДК 544.6

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА СИСТЕМЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КИСЛОГО ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА<sup>1</sup>

© 2022 г. П. А. Задер<sup>a, \*</sup>, Д. В. Конев<sup>a, b</sup>, Дж. Гун<sup>c</sup>, О. Лев<sup>c</sup>, М. А. Воротынец<sup>a, \*\*</sup><sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия<sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>c</sup>Еврейский Университет Иерусалима, Иерусалим, Израиль

\*e-mail: paul.zadyor@gmail.com

\*\*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Выполнен расчет изменения потенциала индикаторного электрода (при нулевой величине тока)  $E$  и (квази)равновесного состава водного раствора в анодной камере модельного электролизера, исходно содержавшего хлорид-анионы 0.5 М концентрации. Предполагается, что при изменении потенциала  $E$  остаются неизменными pH раствора (pH 0) и суммарное количество атомов Cl во всех его соединениях (вместе с газовой фазой над ним):  $c_{\text{tot}} = 0.5$  М. Теоретический анализ проведен для пяти различных гипотез относительно возможной глубины окислительного электролиза хлорида и природы протекающих процессов: (а) не происходит образования соединений хлора со степенями окисления выше +1, т.е. электролиз приводит лишь к образованию молекулярного хлора как в растворенном состоянии  $\text{Cl}_2$ , так и в газовом пространстве над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ , аниона трихлорида  $\text{Cl}_3^-$ , а также  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$  в растворе (помимо сохранившегося количества  $\text{Cl}^-$ ); (б) помимо указанных для случая (а) соединений происходит образование соединений хлора в растворе в степени окисления +3, т.е.  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ; (в) помимо указанных для случая (б) соединений происходит образование соединений хлора в степени окисления +4, т.е.  $\text{ClO}_2$  в растворенной форме и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе; (г) процесс проходит с образованием как хлорат-иона ( $\text{ClO}_3^-$ ), так и указанных выше для случая (в) соединений хлора с более низкими степенями окисления в растворе ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ ); (д) помимо компонентов, указанных для варианта (г), учитывается также возможность образования перхлорат-аниона ( $\text{ClO}_4^-$ ). Все электрохимические и химические реакции с участием хлорсодержащих частиц, учтенных в рамках каждого из вариантов (а), (б), (в), (г) или (д), предполагаются находящимися в (квази)равновесном состоянии. Проанализированы предсказания для всех этих 5 гипотез относительно соотношения между редокс-зарядом системы  $Q$  (или средней степени окисления атомов хлора  $x$ ) и потенциалом индикаторного электрода  $E$ , а также зависимость состава системы (концентраций всех соединений) как от  $x$ , так и от  $E$ . Предложены способы экспериментального определения варианта эволюции состава Cl-содержащего анолита в ходе электролиза.

**Ключевые слова:** электроокисление хлорид-аниона, равновесный состав, трихлорид-анион, молекулярные хлор и диоксид хлора в растворенной и газовой формах,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ , анионы  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , квазиравновесный состав

DOI: 10.31857/S0424857022100127

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое окисление хлорид-иона,  $\text{Cl}^-$ , в водных растворах активно исследовалось, прежде всего, в связи с промышленным произ-

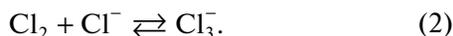
водством  $\text{Cl}_2$  и NaOH посредством электролиза раствора NaCl, где происходит анодный процесс с образованием молекулярного хлора как в растворенном состоянии  $\text{Cl}_2$ , так и в газовой фазе над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  [1, 2]:



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

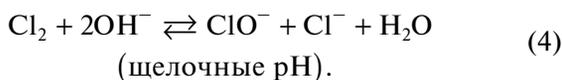
Для упрощения записи все компоненты системы, находящиеся внутри водной фазы (в частности,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}_2$  в схеме (1)), а также их концентрации и активности указываются везде *без верхнего индекса* “aq”, тогда как компоненты в газовой фазе отмечаются верхним индексом “gas”.

При высоких концентрациях исходного раствора хлорида увеличивается число возможных продуктов этого процесса за счет образования соединений с промежуточными степенями окисления, главным образом трихлорид-аниона  $\text{Cl}_3^-$  [3]:



Показана также возможность электрохимического окисления хлорида до более высоких степеней окисления, в частности до хлорат-аниона  $\text{ClO}_3^-$  [4–9]. При специальных условиях и при значительном перенапряжении хлорат-анион может быть окислен до перхлората ( $\text{ClO}_4^-$ ) [4, 5].

Из общих принципов электрохимии можно ожидать, что *электродный* процесс с одновременным переносом нескольких электронов, который при этом сопровождается разрывом и образованием прочных химических связей  $\text{Cl}-\text{O}$ , вряд ли может протекать с заметной скоростью. Поэтому образование соединений хлора с положительными степенями окисления должно быть связано с реакцией диспропорционирования/гидролиза молекулярного хлора, схема которой зависит от pH раствора [4, 5, 10]:



В свою очередь соединения со степенью окисления +1 могут вступать в серию стадий диспропорционирования с образованием соединений с более высокими степенями окисления (см. ниже) вплоть до накопления более устойчивых веществ – соединений  $\text{Cl}(+3)$ , диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  и хлоратов, а затем и перхлоратов [4, 5, 9]:



При написании этих реакционных схем здесь и ниже принято во внимание, что  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  являются сильными кислотами, т.е. практически полностью диссоциируют, а анионы  $\text{Cl}_3^-$  не протонируются – по крайней мере при  $\text{pH} \geq 0$  [4, 5, 11].

Закономерности процесса трансформации соединений с положительными степенями окисления хлора сложным образом зависят как от параметров электрохимического процесса (выбор его

режима, величины потенциала или тока), так и от устройства ячейки (в частности, от использованного материала электрода и разделительной мембраны). Как видно из уравнений (2)–(5), сильное влияние должен оказывать состав раствора, в частности его pH и концентрация хлорид-аниона до начала электролиза. В результате пропускание положительного заряда через границу электрод/раствор хлорида сопровождается многоступенчатой эволюцией состава хлорсодержащих соединений, которая определяется как термодинамическими факторами, так и скоростями проходящих процессов, а также указанными параметрами системы. Кроме того, процесс электроокисления часто проходит выше потенциала выделения кислорода для данного pH, что приводит к наложению этого побочного процесса [9, 12, 13].

Поэтому из общих соображений невозможно достоверно предсказывать, какие из ожидаемых процессов при изучаемых экспериментальных условиях будут протекать достаточно быстро (на масштабе времени электролиза), т.е. будут находиться в своем квазиравновесном состоянии, а какие практически не будут проходить вообще, поскольку детальная информация о механизмах проходящих процессов и об их константах скоростей в настоящее время отсутствует.

В то же время имеется надежная информация о равновесных параметрах химических и электрохимических преобразований между всеми стабильными хлорсодержащими соединениями в растворе и в газовой фазе над ним ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) – об их константах равновесия или их стандартных потенциалах [3, 4, 14, 15], которая приведена в Приложении А.

Из литературных данных по кинетике и механизмам реакций хлорсодержащих соединений с положительными степенями окисления можно отметить процессы:

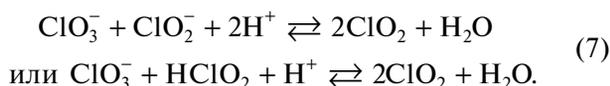
– В ряде работ [5, 16–21] исследовалась реакция в объеме раствора:



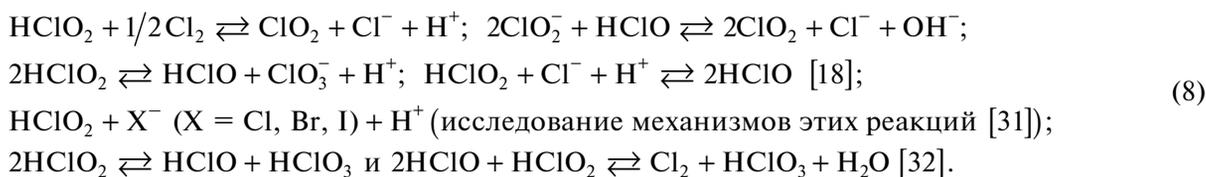
которая приводит к образованию двух соединений хлора, которые способны к быстрому восстановлению на электроде, что может приводить к редокс-медиаторному восстановлению хлорат-аниона. Предполагается, что процесс (6) проходит через образование промежуточного соединения ( $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ), в котором два атома хлора находятся в неэквивалентных положениях: один из них переходит между  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}_2$ , а второй – между  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_2$ . На основании опытов с изотопами хлора [18] и спектроскопических данных об эволюции концентрации растворенного  $\text{ClO}_2$  [20]

предложен детальный механизм этого процесса и оценены константы скоростей отдельных этапов. Было также установлено, что в зависимости от условий реакция между хлорат- и хлорид-анионами может приводить в основном к  $\text{Cl}_2$  [5].

– В связи с практическим использованием диоксида хлора (прежде всего, в качестве отбеливателя) изучались реакции его получения из хлората как по реакции (6) [5], так и посредством реакции между хлорат-анионом и  $\text{ClO}_2^-$  или  $\text{HClO}_2$  (в зависимости от pH раствора):



Равновесие этого процесса существенно зависит от pH раствора, смещаясь влево при  $\text{pH} > 1.2$  и вправо в сильноокислых растворах [18]. Поэтому



Ввиду указанной выше неопределенности относительно скоростей установления этих равновесий в книге Пурбэ [4] были рассмотрены *несколько* вариантов “равновесных диаграмм” с учетом всех указанных выше соединений хлора; учитывались также соединения  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе; напротив, *не учитывались*  $\text{Cl}_3^-$  и  $\text{ClO}_2$  внутри раствора. При всех этих расчетах для каждого значения pH раствора и потенциала  $E$  находился *растворенный* компонент, имеющий наибольшую концентрацию. Кроме того, показаны границы областей, где достаточно велико парциальное давление какого-либо компонента в газовой фазе (прежде всего,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$ ).

Расчет диаграмм для указанных соединений хлора в книге Пурбэ [4] был проведен, прежде всего, в рамках стандартного *термодинамического* подхода, когда *все* химические и электрохимические реакции между ними считаются находящимися в равновесном состоянии, так что выполняются термодинамические соотношения между концентрациями входящих в них соединений. В этом случае диаграмма Пурбэ (рис. 1 раздела 20.2 книги [4]) показывает доминирование при почти всех значениях pH и потенциала  $E$  только одного из двух компонентов в фазе раствора – ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Граница между их областями доминирования дается прямой линией по уравнению Нернста для этих компонентов:  $E = 1.389 - 2.3 (RT/F) \text{pH}$  (здесь, как и во всей статье, указаны величины

одним из способов его реализации является электровосстановление  $\text{ClO}_3^-$  на каталитически активном электроде (оксиды благородных металлов) до  $\text{ClO}_2^-$  с последующей реакцией (7) [22–24]. Альтернативный вариант основан на автокаталитическом механизме процесса при высоких концентрациях кислоты, сочетающим электровосстановление  $\text{ClO}_2$  на электроде до кислоты  $\text{HClO}_2$  [25–28], которая в этих условиях сравнительно быстро реагирует с  $\text{ClO}_3^-$  по схеме (7), так что при каждом цикле количество  $\text{ClO}_2$  увеличивается за счет трансформации хлората [27, 29, 30].

– Другие химические реакции с участием соединений  $\text{Cl}(+3)$ , т.е.  $\text{HClO}_2$  или  $\text{ClO}_2^-$  в зависимости от pH:

потенциалов в вольтах относительно с. в. э). Для очень кислых растворов ( $\text{pH} < 0$ ) имеется небольшая область потенциалов ниже этой прямой, где при  $E > 1.395$  основным компонентом становится растворенный молекулярный хлор  $\text{Cl}_2$ . На диаграмме показаны также области, где становятся значительными парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором.

Принципиальным недостатком такой “термодинамической диаграммы” является ее неприменимость для описания эволюции *реального* состава даже при сравнительно медленном изменении потенциала электрода, например, в ходе электролиза раствора. В частности, как растворы каждого из этих соединений – хлорида или перхлората, так и их смеси в любом соотношении не претерпевают превращений на электроде в широком интервале потенциалов, так что их широко используют как *фоновые* электролиты. Аналогичную инертность перхлорат демонстрирует и в сочетании с другими хлорсодержащими соединениями. Поэтому в книге Пурбэ [4] рассматривается “квазиравновесная диаграмма” (рис. 2а [4]), при расчете которой рассматривается тот же набор хлорсодержащих соединений, *кроме перхлорат-аниона*. В этом случае основными компонентами на диаграмме становятся в основном растворенные  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ , а область доминирования растворенного  $\text{Cl}_2$  в области низких pH раствора немного расширяется почти до значения pH 1. На диа-

грамме показаны также области, где становятся заметными или даже высокими парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ .

Хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  является более реакционноспособным соединением по сравнению с перхлоратом, например проводились измерения скорости его реакции (6) с хлорид-анионом  $\text{Cl}^-$  [16, 18–21], а также реакции (7) с  $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$  [18] при различных рН и составах раствора. Однако в большинстве случаев скорости этих реакций сравнительно малы, тогда как преобразования кислородных соединений хлора с более низкими степенями окисления происходят гораздо быстрее.

Поэтому в книге Пурбэ [4] построены еще две “квазиравновесные диаграммы”. На рис. 2б [4] исследованы равновесия между соединениями  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$  в растворе, а также парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором. При таком подходе в большинстве областей на диаграмме доминирует либо  $\text{Cl}^-$ , либо соединения  $\text{Cl}(+3)$ :  $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ , где граница между областями этих соединений представляет вертикальную линию при рН 1.96, соответствующую  $pK_a$  этой кислоты. Область доминирования растворенного хлора  $\text{Cl}_2$  треугольной формы при низких рН еще более расширена по сравнению с предыдущими диаграммами, из-за сдвига вверх границы областей  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ . Кроме того, в этом же интервале рН появляется очень узкая область доминирования соединения  $\text{Cl}(+1)$  ( $\text{HClO}$ ). Расширены и области со значительными парциальными давлениями  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе.

Обратим внимание на то, что возможный вклад *растворенного* диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  в балансовое соотношение *не учитывается* ни в одной из диаграмм в книге Пурбэ [4]. Как показано ниже, его присутствие не влияет на вид диаграмм при наличии перхлората и/или хлората. В то же время, как будет видно из результатов нашего исследования (см. ниже), учет этого вклада кардинально меняет диаграмму в отсутствие  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  по сравнению с рис. 2б [4].

Наконец, на рис. 2с [4] показана диаграмма для равновесий между растворенными соединениями со степенями окисления от  $-1$  до  $+1$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ), а также парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором. Аналогично предыдущему случаю, в большинстве областей на диаграмме доминирует либо  $\text{Cl}^-$ , либо соединения  $\text{Cl}(+1)$ , где граница между областями  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$  представляет вертикальную линию при рН 7.49, соответствующую  $pK_a$

этой более слабой кислоты. Область доминирования растворенного хлора  $\text{Cl}_2$  треугольной формы при низких рН дополнительно слегка расширена по сравнению с предыдущей диаграммой из-за небольшого сдвига вверх границы областей  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HClO}$ . Парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе остаются низкими, тогда как давление  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  может превышать 1 атм. в соответствующем интервале потенциалов (выше 1.395 В) при достаточно низких рН (ниже 4).

Следует отметить, что все эти диаграммы дают *неполную* информацию о составе раствора, указывая для каждой точки на плоскости рН,  $E$  только соединение хлора с *наибольшей концентрацией* (или два таких соединения, если их концентрации равны). В то же время бывает важна и информация о концентрациях *неосновных* компонентов системы, например, из-за их каталитической роли при прохождении химических процессов, изменяющих состав раствора, в частности соединений хлора с промежуточными степенями окисления от 0 до  $+4$  [18, 20, 25–28, 31]. В качестве примера можно указать реакцию восстановления хлоратов посредством редокс-медиаторного механизма с участием указанных соединений хлора в связи с перспективами ее использования в качестве катодного процесса проточных редокс-батарей с высокой плотностью энергии [33, 34].

Целью данной работы является анализ эволюции концентраций всех хлорсодержащих компонентов системы  $c_i$ , а также редокс-заряда системы  $Q_{\text{redox}}$  и средней степени окисления атомов хлора  $x$  в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  при фиксированном рН раствора. Ввиду последующих приложений этих результатов применительно к процессам окислительного электролиза раствора хлорида и электровосстановления хлорат-аниона в кислых водных растворах расчет проведен при рН 0.

По указанным выше соображениям представляет интерес провести по аналогии с диаграммами, имеющимися в книге [4], такой анализ для процесса электролиза хлорида в рамках нескольких альтернативных гипотез относительно скоростей взаимных преобразований хлорсодержащих соединений:

(а) не происходит образования соединений хлора со степенями окисления выше  $+1$ , т.е. электролиз  $\text{Cl}^-$  приводит лишь к образованию молекулярного хлора как в растворенном состоянии  $\text{Cl}_2$ , так и в газовом пространстве над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ , аниона трихлорида  $\text{Cl}_3^-$ , а также растворенных  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$ ;

(б) помимо указанных в случае (а) соединений происходит образование соединений хлора в сте-

**Таблица 1.** Список Cl-содержащих компонентов системы  $A_i$ , которые могут присутствовать в системе в ходе электроокисления хлорид-аниона при сценарии (д), и величин их параметров  $n_i$  и  $x_i$ 

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$A_i$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_3^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2^{\text{gas}}$	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	$\text{HClO}_2$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2$	$\text{ClO}_2^{\text{gas}}$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$
$n_i^a$	1	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
$x_i^b$	-1	-1	0	0	+1	+1	+3	+3	+4	+4	+5	+7

<sup>a</sup>  $n_i$  – число атомов Cl в компоненте  $A_i$  типа  $i$ .

<sup>b</sup>  $x_i$  – суммарная степень окисления атомов Cl в компоненте  $A_i$  типа  $i$ .

пени окисления +3, т.е. растворенных  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ;

(в) помимо указанных в случаях (а) и (б) соединений происходит образование соединений хлора в степени окисления +4, т.е.  $\text{ClO}_2$  в растворенной форме, а также  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе;

(г) процесс электролиза  $\text{Cl}^-$  проходит с образованием как хлорат-иона ( $\text{ClO}_3^-$ ), так и указанных выше для случаев (а)–(в) соединений хлора с более низкими степенями окисления в растворе ( $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ );

(д) полный термодинамический анализ, при котором все возможные растворенные и газообразные соединения хлора считаются находящимися в равновесии между собой посредством химических и/или электрохимических процессов. В этом случае помимо компонентов, указанных в предыдущих пунктах, учитывается также возможность образования перхлорат-аниона  $\text{ClO}_4^-$ .

Не будут приниматься в расчет  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе, поскольку их парциальные давления в равновесии с раствором низкие, так что количество атомов хлора в этих компонентах системы практически не влияет на балансовое соотношение, а их давления можно вычислить *a posteriori* с помощью равновесных соотношений с соответствующими соединениями в растворе.

Подобный подход ранее был использован для расчета концентраций бромсодержащих соединений при различных рН раствора [35–38] в связи с использованием броматов в качестве окислителя для водородно-броматных [34, 39–42] и цинк-броматных [43] источников тока. Было продемонстрировано, что предсказания для эволюции состава раствора кардинально изменяются в зависимости от выбранного варианта расчета, что и следует ожидать на основе анализа диаграмм Пурбэ в книге [4], см. выше.

## МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ

Используемый метод представляет развитие подхода статей [36–38] по расчету эволюции равновесных характеристик системы (потенциала  $E$  и состава раствора анолита, т.е. количеств каждого из хлорсодержащих соединений  $N_i$ ), которая первоначально представляет раствор хлорида известной концентрации  $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$  ( $V^{\text{sol}}$  – объем раствора). До, во время и после пропускания заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$  раствор имеет фиксированный рН за счет буфера, не участвующего в редокс-процессах. Пренебрегается изменением объема раствора  $V^{\text{sol}}$  в ходе электролиза.

По аналогии с работами [36–38] предполагается, что хлорсодержащие соединения не пересекают границ анодной камеры электролизера (т.е., исключаются, в частности, их потери за счет переноса через сепаратор). В этом случае суммарное количество молей атомов Cl во всех компонентах системы ( $N_{\text{tot}}$ ), включая молекулы хлора и диоксида хлора в газовой фазе над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ , не изменяется в ходе электролиза и, следовательно, равно числу молей ионов  $\text{Cl}^-$  в начальном растворе, т.е. известно.

При анализе в рамках варианта (д) принимается в расчет максимальное число (12) хлорсодержащих соединений со степенями окисления от -1 до +7 (табл. 1). Для каждого из них в таблице указано число атомов хлора  $n_i$  в этом соединении. Для этих соединений даются также величины параметра  $x_i$ , названного [36] *суммарной степенью окисления* атомов Cl в соединении типа  $i$ . Его величина определяется как число электронов, которое надо забрать у нужного числа (одного или нескольких) нейтральных атомов Cl(0), чтобы получить соединение  $A_i$  типа  $i$ : по реакции  $n_i \text{Cl}(0) - x_i e^- \rightarrow A_i$ , например  $n_{\text{ClO}_3^-} = 1$ ,  $x_{\text{ClO}_3^-} = +5$ , или  $n_{\text{Cl}_3^-} = 3$ ,  $x_{\text{Cl}_3^-} = -1$ , или  $n_{\text{Cl}_2} = 2$ ,  $x_{\text{Cl}_2} = 0$  (см. табл. 1) ввиду превращений:  $\text{Cl}(0) - 5 e^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$ ,  $3 \text{Cl}(0) + e^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$ ,  $2 \text{Cl}(0) + 0 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ .

По сравнению с набором соединений хлора, который рассматривался в книге [4], включены дополнительно соединения  $\text{Cl}_3^-$  и  $\text{ClO}_2$  в растворенном состоянии. Вклад первого из них быстро возрастает с увеличением суммарной концентрации атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}}$  и становится существенным при концентрациях порядка 1 М. Второй компонент ( $\text{ClO}_2$ ) становится *доминирующим* вкладом в суммарную концентрацию  $c_{\text{tot}}$  при высоких степенях окисления в отсутствие хлорат- и перхлорат-анионов и полностью меняет эволюцию системы, а также ее диаграмму Пурбэ для варианта (в), см. ниже. Напротив, исключены из рассмотрения соединения  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе из-за больших величин констант Генри для их равновесий с растворенными соединениями хлора, вследствие чего их вклады в баланс атомов хлора пренебрежимо малы.

Тогда суммарное число молей атомов Cl в системе  $N_{\text{tot}}$  и ее суммарный редокс-заряд  $Q$  удовлетворяют балансовым условиям:

$$N_{\text{tot}} = \sum n_i N_i, \quad (9)$$

$$Q = F \sum x_i N_i, \quad (10)$$

где суммирование проводится по всем соединениям табл. 1,  $N_i$  – число молей соединения  $A_i$  типа  $i$ , величины параметров  $n_i$  и  $x_i$  даны в таблице,  $F$  – постоянная Фарадея.

Предполагается известным заряд  $Q_{\text{elchem}}$ , затраченный на изменение степени окисления атомов Cl внутри всех хлорсодержащих компонентов системы от начала электролиза до какого-либо его момента  $t$ . Это означает, что либо выход по току соответствующих электрохимических этапов равен 100% (тогда  $Q_{\text{elchem}}$  совпадает с зарядом электролиза до этого момента), либо (если он ниже 100%) выход по току указанного процесса известен, так что заряд  $Q_{\text{elchem}}$  может быть вычислен по известному заряду электролиза.

Изменение суммарного редокс-заряда системы от его начального значения  $Q_{\text{ini}}$  до его значения  $Q$  в момент времени  $t$  за счет изменения степени окисления атомов Cl в хлорсодержащих соединениях непосредственно связано с пропусканьем указанного заряда  $Q_{\text{elchem}}$ :

$$Q = Q_{\text{ini}} + Q_{\text{elchem}}, \quad (11)$$

где  $Q_{\text{ini}} = -FN_{\text{tot}}$ , поскольку  $\text{Cl}^-$  был единственным хлорсодержащим соединением в начальном состоянии.

Таким образом, величина суммарного редокс-заряда системы  $Q$  может быть найдена из измерений  $Q_{\text{elchem}}$  в любой момент времени электролиза.

Вместо суммарного редокс-заряда системы  $Q$  для графических иллюстраций ниже использует-

ся соответствующая удельная характеристика – *средняя степень окисления  $x$*  в этом состоянии системы:

$$x = Q / FN_{\text{tot}} = \sum x_i N_i / \sum n_i N_i. \quad (12)$$

Согласно уравнению (11), величина  $x$  равна  $x_{\text{ini}} = -1$  в начальном состоянии системы, а ее значения в последующие моменты электролиза  $x$  ( $x > -1$ ) известны.

Активности всех Cl-содержащих компонентов системы внутри раствора ( $1 \leq i \leq 3, 5 \leq i \leq 9, 11 \leq i \leq 12$ ) связаны:

– уравнениями Нернста с потенциалом индикаторного электрода, см. формулы (A1), (A2), (A4), (A7), (A8), (A10), (A11);

– уравнениями кислотно-основного равновесия (A5), (A6);

– условиями равновесия между молекулярным хлором и диоксидом хлора в растворе и газовой фазе над ним (A3), (A9) Приложения А.

Причем известны величины как соответствующих стандартных потенциалов  $E_i^\circ$ , так и констант равновесия  $K_i$ .

Для разбавленных растворов активности компонентов в растворе и в газовой фазе могут быть заменены их концентрациями. При более высоких концентрациях для них справедливы те же соотношения (A1)–(A11) с “исправленными”

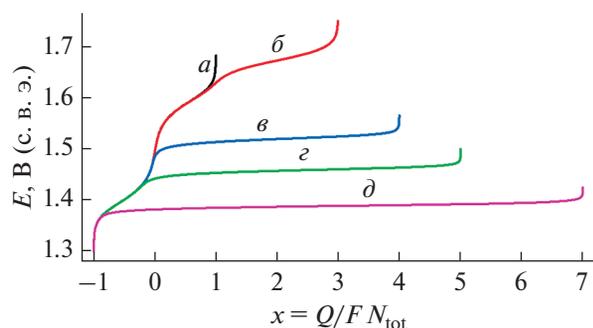
значениями  $E_i^\circ$  и  $K_i$  за счет коэффициентов активности, см. обсуждение этого вопроса в [36].

Условия термодинамических равновесий (см. соотношения (A1)–(A11) в Приложении А с учетом замены в них активностей компонентов их концентрациями) содержат не количества веществ  $N_i$ , а в основном их концентрации  $c_i$ , определяемые соотношениями:

$$c_i = N_i / V^{\text{sol}}, \quad (13)$$

где  $V^{\text{sol}}$  – объем раствора.

Заметим, что определение (13) при  $i = 4$  и  $i = 10$  (для хлора  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и диоксида хлора  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором) является чисто формальным. Эти компоненты системы образует отдельную фазу в контакте с раствором, т.е. не являются растворенными внутри водного раствора, так что для них определенные формулами (13) величины связаны с *молярными концентрациями этих веществ в газовой фазе*  $c_i^{\text{gas}}$  [моль/дм<sup>3</sup>] соотношениями  $c_i = c_i^{\text{gas}} V^{\text{gas}} / V^{\text{sol}}$ . Однако введение таких формальных величин  $c_i$  удобно для упрощения записи формул, в частности уравнения баланса атомов хлора (14).



**Рис. 1.** Зависимость равновесного потенциала системы  $E$  (шкала с. в. э.) от изменения ее средней степени окисления ( $x$ ) для 5 различных вариантов расчета (а)–(д) (указаны около соответствующей кривой). Величины параметров: рН раствора равна 0, суммарная концентрация атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}} = 0.5$  М, отношение объемов газовой фазы над раствором и самого раствора  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$ .

Для концентраций закон сохранения суммарного количества атомов Cl в системе (9) принимает вид:

$$c_{\text{tot}} = \sum n_i c_i, \quad (14)$$

где величина суммарной концентрации атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$  считается известной.

Суммарный редокс-заряд  $Q$  и средняя степень окисления атомов хлора  $x$  могут быть выражены через концентрации компонентов  $c_i$ :

$$Q = FV^{\text{sol}} \sum x_i c_i, \quad x = Q/FN_{\text{tot}} = (c_{\text{tot}})^{-1} \sum x_i c_i. \quad (15)$$

Процедура решения системы уравнений для концентраций всех компонентов в зависимости от выбора варианта описания системы была разработана в статьях [36, 37]. Ее описание дается в Приложении А.

Целью таких расчетов является рассмотреть различные сценарии изменения состава раствора (а)–(д) в зависимости от скоростей процессов, приводящих к изменению степеней окисления атомов хлора в его соединениях. Эти сценарии отвечают *двум предельным режимам* для определенных процессов (выбор которых зависит от варианта расчета): когда их скорости *настолько большие, что для их концентраций строго выполняются термодинамические соотношения*, или *настолько малые, что процессы вообще не происходят*. Реальная ситуация во многих случаях является промежуточной, причем зависящей от многочисленных параметров системы. Выполненный нами анализ предельных случаев открывает возможность сравнивать измеренные характеристики во время электролиза с вычисленными, что позволит сделать *качественные* выводы о том, какие процессы успевают происходить в этой системе.

Ниже даются графические иллюстрации (рис. 1 и 2) результатов расчета характеристик системы (потенциала  $E$  и состава раствора) в зависимости от средней степени окисления атомов хлора  $x$ , т.е. нормированного редокс-заряда системы  $Q$ . Такой расчет проводился для каждого из вариантов (а)–(д) при суммарной концентрации атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}}$ , равной 0.5 М, и рН раствора, равном 0, который поддерживается постоянным в ходе электролиза, несмотря на протекание процессов с участием протонов. Кроме того, даются иллюстрации зависимости состава системы от ее равновесного потенциала  $E$  (рис. 3).

### ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ РЕДОКС-ЗАРЯДА

На рис. 1 показаны зависимости потенциала  $E$ , который может быть измерен индикаторным электродом, от средней степени окисления атомов Cl системы  $x$ , т.е. от нормированного суммарного редокс-заряда системы  $Q = FN_{\text{tot}}x$ , который изменяется за счет заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$ . Эти результаты показаны для всех 5 вариантов (а)–(д) ее эволюции при фиксированной суммарной концентрации атомов хлора  $c_{\text{tot}}$  для рН раствора, равного 0.

Отметим, что ввиду соотношения (11) началу процесса электролиза (раствор хлорида) отвечает  $x = -1$  и относительно низкие потенциалы электрода  $E$ , тогда как максимальная степень окисления зависит от предположения о пути эволюции системы:  $x = +1$  ( $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$ ) для варианта (а),  $x = +3$  ( $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ) для варианта (б),  $x = +4$  ( $\text{ClO}_2$ ) для варианта (в),  $x = +5$  ( $\text{ClO}_3^-$ ) для варианта (г),  $x = +7$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) для варианта (д). При приближении редокс-заряда к соответствующему максимальному значению рассчитанный потенциал индикаторного электрода начинает неограниченно возрастать (рис. 1), в соответствии с уравнением Нернста, из-за убывания концентраций соединений с более низкими степенями окисления. Поэтому обнаружение такого поведения в ходе эксперимента позволяет сделать вывод в пользу реализации соответствующего сценария эволюции системы. А именно, обнаружение такого резкого возрастания потенциала при приближении величины  $x$  к целочисленному значению, меньшему или равному +5, позволило бы сделать вывод о том, что химические и электрохимические стадии, которые могли бы привести к дальнейшему росту степени окисления атомов хлора, не реализуются в условиях эксперимента из-за их замедленного характера.

Специфической особенностью соединений хлора по сравнению с их бромными аналогами

[36–38] является относительно низкий стандартный потенциал редокс-пары  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$  (ниже 1.4 В), близкий к потенциалу пары  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (около 1.4 В). Из-за этого – в соответствии с диаграммой Пурбэ (рис. 1 [4]) – повышение потенциала в случае *термодинамической* эволюции системы (д) привело бы к непосредственному переходу хлорида в перхлорат без промежуточного перехода к молекулярному хлору (кривая *d* на рис. 1). Хорошо известно [4], что такого перехода не наблюдается экспериментально из-за очень высокого энергетического барьера для этого процесса – даже через соединения с промежуточными степенями окисления. Предсказания термодинамического расчета для соединений брома существенно отличаются. Образование пербромата требует намного более высокого потенциала (около 1.9 В при рН 0) даже в отсутствие перенапряжений и кинетических ограничений. Поэтому для Вг-содержащей системы при повышении потенциала бромид-анион  $\text{Br}^-$  практически полностью переходит в  $\text{Br}_2$  (возможно, через  $\text{Br}_3^-$  – в зависимости от суммарной концентрации атомов брома) до того, как могут начаться переходы в соединения с положительными степенями окисления – даже в отсутствие кинетических ограничений.

При отсутствии перехода в перхлорат окисление хлорида должно приводить (согласно рис. 1) во всех вариантах (а)–(г) к постепенному переходу  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_3^-$  с приближением средней степени окисления к 0. Только в конце этого процесса происходит разделение кривых для вариантов (г) (переход в  $\text{ClO}_3^-$ ) и вариантов (а)–(в) в области потенциалов около 1.45 В.

Для варианта (г) можно ожидать, что дальнейшая эволюция сводится к переходу  $\text{Cl}_2$  непосредственно в  $\text{ClO}_3^-$ . Напротив, в отсутствие образования хлората имеет место дальнейший рост потенциала (примерно до 1.5 В) при средней степени окисления около 0. Здесь происходит разделение графиков для варианта (в) от вариантов (а) и (б).

Сценарий (в) отвечает, очевидно, переходу между  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_2$ , на чем эволюция состава заканчивается (до начала резкого подъема потенциала около величины  $x$ , близкой к +4). Следует подчеркнуть, что такой вариант не рассматривался в книге Пурбэ [4] ввиду неучета диоксида хлора среди растворенных соединений, так что предполагалось, что в отсутствие переходов в перхлорат и хлорат-анионы должен реализовываться вариант (б) [4]. Отметим, что предсказываемый нашими расчетами на рис. 1 переход из  $\text{Cl}_2$  в  $\text{ClO}_2$ , а не в  $\text{HClO}_2$  поддерживается и кинетическими аргументами о том, что скорость электрохимического преобразования  $\text{HClO}_2$  в  $\text{ClO}_2$  в сильноокислых

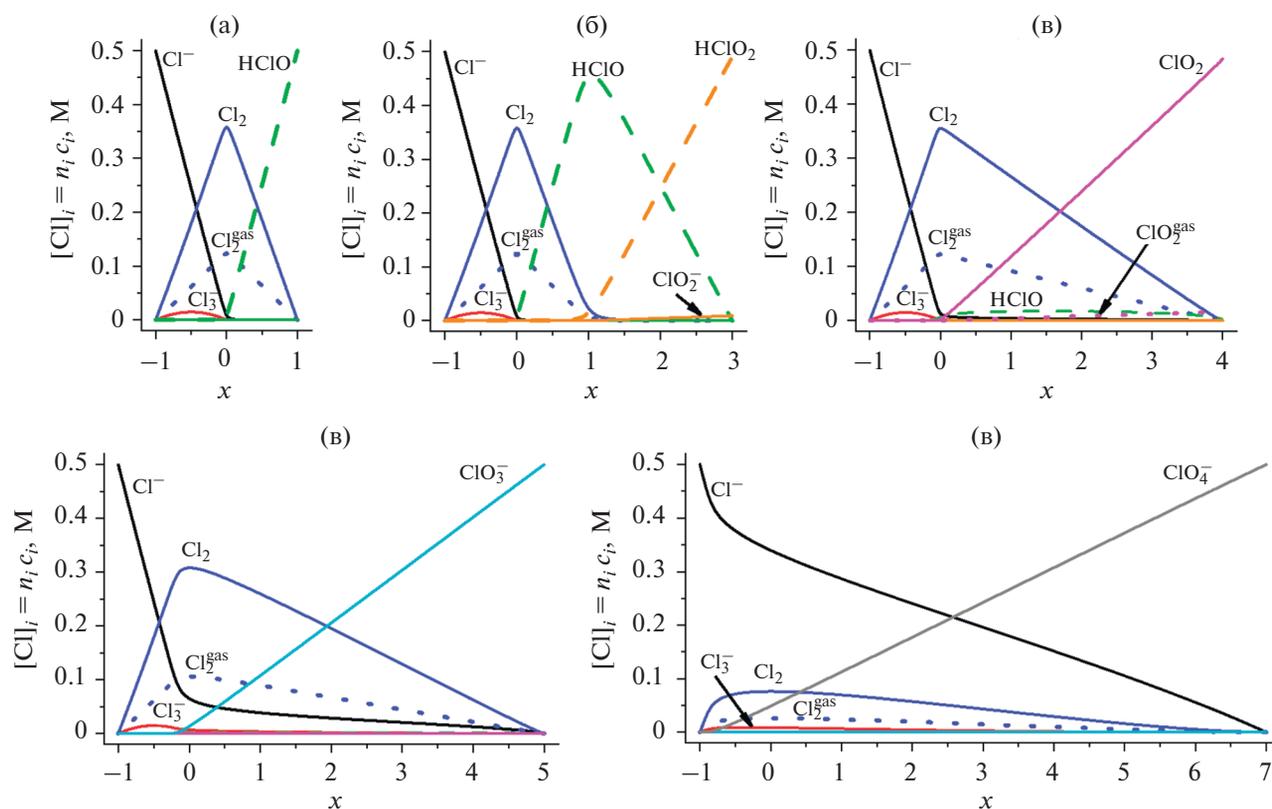
растворах может быть достаточно большой [27, 29, 30].

Наконец, разделение графиков для вариантов (а) и (б) имеет место уже после постепенного роста средней степени окисления  $x$  от 0 до +1, что может реализовываться посредством реакции (3) для гидролиза  $\text{Cl}_2$  с образованием  $\text{HClO}$  и  $\text{Cl}^-$  и одновременным окислением получившегося хлорид-аниона. При потенциалах выше 1.6 В кривая (а) приближается к вертикальной прямой, тогда как кривая (б) показывает плавное увеличение  $x$  до +3 с последующим вертикальным ростом при потенциалах выше 1.7 В.

Вся эта информация о вариантах (а), (б), (г) и (д) полностью согласуется с диаграммами Пурбэ (рис. 1, 2а, 2б, 2с [4], см. обсуждение во введении). Гораздо более детальные сведения об эволюции системы при изменении потенциала доступны из результатов расчета концентраций всех ее компонентов, как видно из следующего раздела.

Заметим, что при потенциалах образования атомов хлора в положительных степенях окисления (выше 1.3 В относительно с. в. э. на рис. 1) становится *термодинамически* возможной реакция выделения кислорода. Однако на всех известных электродных материалах кислородная реакция протекает со значительным перенапряжением [9, 12, 13]. В частности, даже на платине существенные токи выделения кислорода наблюдаются лишь при потенциалах выше 1.6 В относительно обратимого водородного электрода в этом растворе. При использовании других электродных материалов начало интенсивного протекания этого процесса сдвигается к еще более высоким положительным потенциалам. В частности, благодаря этому удается наблюдать образование пербромата на электродах из допированного бором алмаза (BDD) [44, 45], что требует даже более высоких потенциалов, чем для преобразований соединений хлора на рис. 1. Это позволяет предположить, что выход по току реакции анодного выделения кислорода в условиях, рассматриваемых в работе, может быть сделан достаточно низким, так что по крайней мере *качественный* вид кривых на рис. 1 не изменится. При заметном вкладе кислородной реакции в суммарный заряд, пропущенный при электролизе, необходимо оценить величину этого вклада при расчете экспериментальных величин заряда  $Q_{\text{elchem}}$  в соотношении (11), связанного с изменением степени окисления атомов хлора.

Другим побочным процессом, который может наблюдаться при столь высоких потенциалах (до 1.7 В относительно с. в. э.), является коррозия материала электрода. Для минимизации ее эффектов следует использовать для проведения электролиза такие коррозионно-устойчивые материалы, как платина, электропроводные оксиды



**Рис. 2.** Изменение состава раствора, т.е. концентраций атомов хлора в каждом соединении  $[Cl]_i = n_i c_i$  в соотношении (14) в зависимости от средней степени окисления атомов Cl ( $x$ ) в ходе электролиза (см. подпись к рис. 1) для вариантов эволюции (а)–(д). Химические формулы всех соединений (табл. 1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения  $i$  величина параметра  $n_i$  дана в табл. 1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 1.

( $RuO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $PbO_2$ ) или допированный бором алмаз. В этом случае можно ожидать, что величина  $Q_{elchem}$  будет близка к измеряемому заряду электролиза.

### ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА СИСТЕМЫ ОТ РЕДОКС-ЗАРЯДА

На рис. 2 показано изменение состава раствора в зависимости от суммарного редокс-заряда системы  $Q$  (связанного соотношением (11) с зарядом электролиза  $Q_{elchem}$ ), пересчитанного на среднюю степень окисления атомов Cl  $x$ , см. формулы (12) и (15). Результаты расчета представлены в виде 5 рисунков, которые отвечают вариантам эволюции (а)–(д) и имеют один и тот же масштаб по осям  $Y$  (концентрации компонентов системы) и оси  $X$ . При этом интервал изменения переменной  $x$  для каждого из этих рисунков выбран в соответствии с интервалом изменений этой величины для соответствующего варианта эволюции системы, которые видны на рис. 1.

Вместо концентрации каждого соединения  $c_i$  на рис. 2 дается концентрация атомов хлора в

нем, т.е. величины  $[Cl]_i = n_i c_i$ , где числа  $n_i$  даны в табл. 1. Преимущество этого выбора состоит в том, что именно такая величина отражает *относительный вклад данного соединения в суммарную концентрацию атомов Cl системы*  $c_{tot}$  ввиду соотношения (14), т.е. при каждом значении  $x$  сумма концентраций на рис. 2 равна  $c_{tot}$ . Напомним, что определения “концентраций”  $c_i$  для  $Cl_2^{gas}$  и  $ClO_2^{gas}$  в газовой фазе по формуле (13) являются чисто формальными, так как эти молекулы не распределены по объему раствора  $V^{sol}$ . Поэтому введенные таким способом “активности/концентрации хлора и диоксида хлора в газовой фазе”  $\{Cl_2^{gas}\}_{sol}$  и  $\{ClO_2^{gas}\}_{sol}$  в соотношениях (A3) и (A9) содержат отношение объемов газовой фазы и раствора  $V^{gas}/V^{sol}$ .

Сравнение рис. 2а, 2б и 2в показывает совпадение эволюции состава раствора для этих трех вариантов (а), (б) и (в) в интервале значений  $x$  между  $-1$  и  $0$ . Практически во всем этом интервале концентрации основных компонентов  $Cl^-$ ,  $Cl_2$  и  $Cl_2^{gas}$  изменяются как линейные функции  $x$ . Такая

форма зависимости обусловлена пропорциональностью между концентрациями  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  (первая из них больше примерно в 3 раза, строка А3 в табл. 2) в сочетании с приближенным уравнением баланса:  $[\text{Cl}^-] + 2 [\text{Cl}_2] + 2 [\text{Cl}_2^{\text{gas}}] \cong c_{\text{tot}}$ . Концентрация  $\text{Cl}_3^-$  равна 0 при  $x = -1$  и очень мала около  $x = 0$ , а ее максимум в середине интервала мал по сравнению с основными концентрациями.

В вариантах (а) и (б) сохраняется близость эволюций концентраций и в интервале  $0 < x < +1$ , где  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  (убывают) и  $\text{HClO}$  изменяются как линейные функции  $x$  ввиду соотношения:  $2 [\text{Cl}_2] + 2 [\text{Cl}_2^{\text{gas}}] + [\text{HClO}] \cong c_{\text{tot}}$ , что означает переход между этими основными состояниями, а вклады остальных соединений очень малы. При  $x = 1$  эволюция в варианте (а) заканчивается. В случае (б) около  $x = +1$  концентрация  $\text{HClO}$  проходит через максимум, близкий  $c_{\text{tot}}$ , и начинается образование  $\text{HClO}_2$ , причем в интервале  $+1 < x < +3$  происходит изменение обеих концентраций по линейному закону из-за переходов между ними. Из концентраций других соединений заметно лишь присутствие диссоциированной формы ( $\text{ClO}_2^-$ ) из-за довольно высокой константы диссоциации кислоты  $\text{HClO}_2$  ( $pK_a$  близко к 2, табл. 2).

Эволюция в варианте (в) при  $x > 0$  резко отличается от закономерностей в вариантах (а) и (б): основной тенденцией становится превращение  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  сразу в соединения  $\text{Cl}(+4)$ , т.е. в  $\text{ClO}_2$  в растворе. Поэтому концентрации этих основных компонентов изменяются во всем интервале от 0 до +4 по линейному закону. В резком отличии от варианта (б) в данном случае концентрации соединений с промежуточными степенями окисления +1 и +3 остаются низкими во всем интервале  $0 < x < +4$  (на рис. 2в можно увидеть вклад  $\text{HClO}$ ), а доля атомов хлора в виде  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе остается низкой даже при  $x = +4$ .

Эволюция (г) с возможностью образования  $\text{ClO}_3^-$  остается аналогичной предыдущим случаям при  $-1 < x < 0$  – с прохождением максимумов концентрациями  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  при  $x = 0$ . Однако соответствующие им кривые имеют более сглаженную форму и заметно ниже по высоте, чем в случаях (а)–(в), за счет присутствия заметных количеств  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ . В интервале между 0 и +5 происходит плавное уменьшение концентраций  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  по линейному закону за счет их превращений в  $\text{ClO}_3^-$ . Как и в предыдущем случае (в), во всем этом интервале практически отсутствуют все соединения с промежуточными степе-

нями окисления +1 и +3, а также +4, что обусловлено их энергетической невыгодностью по сравнению с  $\text{ClO}_3^-$ . Электролиз в варианте (г) завершается при  $x = +5$ , где хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  представляет единственный компонент системы.

Закономерности изменения состава системы с возможностью образования  $\text{ClO}_4^-$  по варианту (д) существенно отличаются уже в интервале от  $-1$  до 0. Только в его начальной части (примерно до  $-0.8$ ) изменение состава сводится к постепенному переходу  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ . При дальнейшем увеличении  $x$  во всем интервале от  $-0.8$  до +7 начинается рост концентрации  $\text{ClO}_4^-$  и уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$  примерно по линейному закону, причем эти компоненты системы остаются доминирующими. Концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  проходят через максимумы (гораздо более низкие по высоте, чем в предыдущих случаях) с очень большой шириной, плавно спадая с ростом  $x$  при  $x > 0$ .

Все эти результаты, естественно, находятся в согласии как с результатами предыдущего раздела для зависимости  $x$  от  $E$ , так и с диаграммами Пурбэ, которые ранее были построены [4] для вариантов (а), (б), (г) и (д).

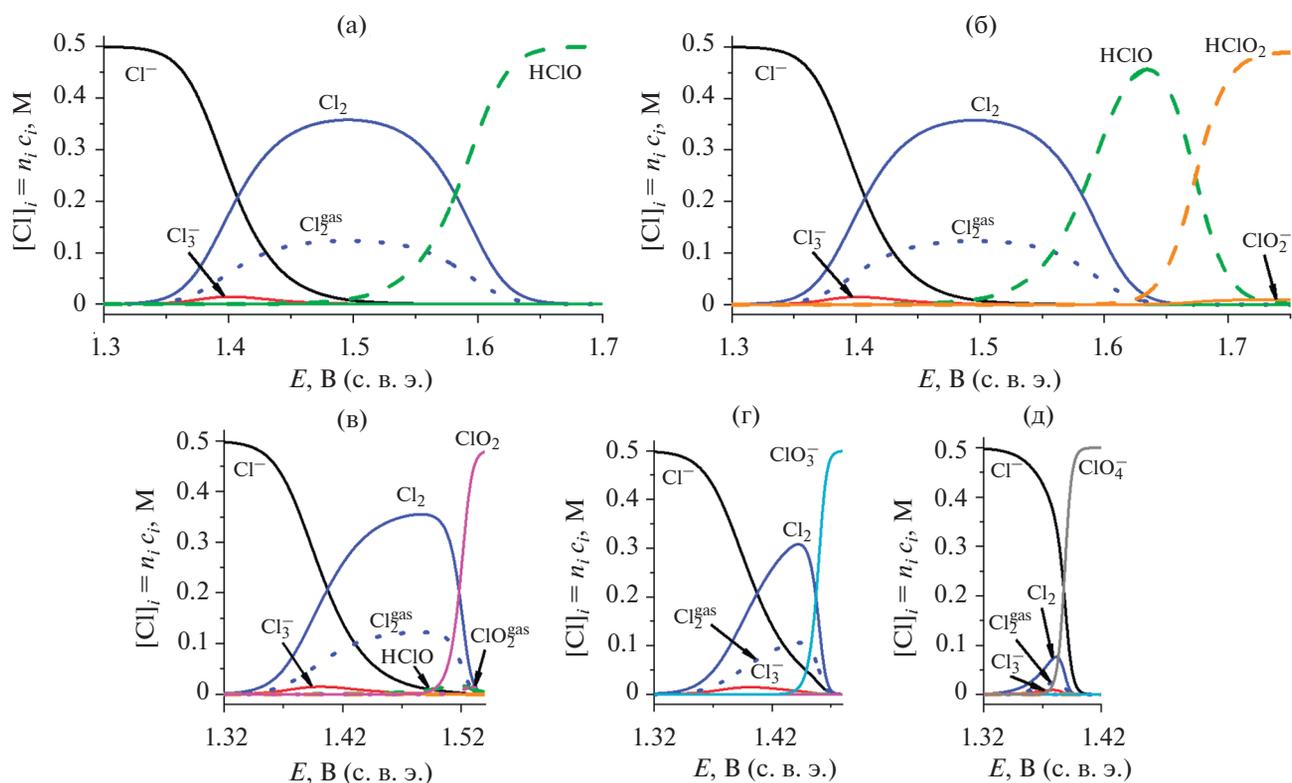
#### ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА РАСТВОРА ОТ ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 3 показана эволюция состава раствора в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  в виде 5 рисунков, которые отвечают вариантам эволюции (а)–(д).

Все они имеют один и тот же масштаб по осям  $Y$  (концентрации компонентов системы  $n_i c_i$ ), тогда как масштабы по оси  $X$  различаются для рис. 2а, 2б и 2в–2д. Интервал изменения значений  $E$  для каждого из этих рисунков выбран в соответствии с интервалом изменения этой величины для соответствующего варианта эволюции системы (см. также рис. 1).

Линии для вариантов (а), (б) и (в) на рис. 1 практически совпадают в интервале  $-1 < x < 0$ . Это означает, что выводы, сделанные в предыдущем разделе при анализе эволюции состава раствора в зависимости от редокс-заряда системы (рис. 2) о непосредственном переходе  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  с относительно малым вкладом  $\text{Cl}_3^-$  внутри этой области, переносятся без изменений на зависимости состава от потенциала электрода в соответствующем интервале ниже 1.5 В для этих вариантов эволюции. Эти выводы, естественно, подтверждаются при анализе данных на рис. 3а–3в.

Для вариантов (а) и (б) это совпадение распространяется также на следующий интервал:  $0 < x <$



**Рис. 3.** Изменение состава раствора, т.е. концентраций атомов хлора в каждом соединении  $[Cl]_i = n_i c_i$  в соотношении (14) в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  в ходе электролиза (см. подпись к рис. 1) для вариантов эволюции (а)–(д). Химические формулы всех соединений (табл. 1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения  $i$  величина параметра  $n_i$  дана в табл. 1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 1.

$< +3$  (рис. 1 и 2а, 2б), что подтверждается графиками для них на рис. 3а, 3б при потенциалах до 1.6 В. Также в соответствии с графиками для них при  $x > +3$  доминирующая при 1.6 В концентрация  $HClO$  сохраняется и при более высоких потенциалах для варианта (а), тогда как для варианта (б) происходит переход  $HClO$  в  $HClO_2$  (рис. 2б и 3б) около 1.7 В.

Напротив, для варианта (в) переход в области  $x > 0$ ,  $E > 1.5$  В приводит к резкому переходу между соединениями  $Cl(0)$  и  $ClO_2$  в интервале около 40 мВ (рис. 3в), что обусловлено почти горизонтальным участком графика (в) в интервале  $0 < x < +4$  на рис. 1.

Из рис. 1 можно делать вывод, что для варианта (г) та же эволюция сохраняется только при  $-1 < x < 0$ , т.е. при  $E < 1.44$  В, после чего следует переход между соединениями  $Cl(0)$  и  $ClO_3^-$  в интервале шириной около 30 мВ (рис. 3г) в соответствии с почти горизонтальным участком графика (г) при  $0 < x < +5$  на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что эволюция для варианта (д) существенно отличается от остальных вариантов уже с самого начала процесса окисления. Ри-

сунк 3д подтверждает этот вывод: доля атомов хлора в обоих состояниях  $Cl(0)$ , т.е.  $Cl_2$  и  $Cl_2^{gas}$ , остается гораздо ниже доминирующих концентраций  $Cl^-$  и  $ClO_4^-$  даже при потенциале совпадения этих концентраций. Концентрации остальных промежуточных соединений вообще остаются малыми во всем интервале перехода между  $Cl^-$  и  $ClO_4^-$ , который имеет особенно малую ширину (менее 25 мВ) из-за переноса 8 электронов.

Следует еще раз подчеркнуть, что эти предсказания относительно вариантов (а), (б), (в), (г) и (д) сделаны в предположении о достаточно быстром протекании соответствующих стадий (1)–(5), включая процесс перехода между хлорат- и перхлорат-анионами для варианта (д), так что переходы между соответствующими соединениями находятся в квазиравновесном состоянии в ходе электролиза. В то же время стадии с участием соединений с более высокими степенями окисления не происходят вообще из-за слишком малых скоростей соответствующих реакций в растворе.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненный анализ поведения потенциала индикаторного электрода  $E$  от изменения редокс-заряда системы  $Q$  (или средней степени окисления атомов хлора  $x$ , рис. 1) предсказывает существенно различающиеся формы этой зависимости для 5 вариантов эволюции системы (а)–(д). Следует подчеркнуть, что потенциал  $E$  должен измеряться при нулевой величине проходящего через него тока. Это означает, что для этих измерений должен использоваться дополнительный (индикаторный) электрод. Альтернативной возможностью является приостанавливать пропускание тока через рабочий электрод во время этого измерения на достаточно длительный промежуток времени, чтобы перестали влиять источники перенапряжений различных видов.

Первой экспериментально определяемой характеристикой, которая дает указание на то, какой из вариантов реализуется при выбранных условиях электролиза, является величина (или величины)  $x$ , при которой потенциал начинает резко возрастать в сравнительно узком интервале зарядов. Если удастся с достаточно высокой точностью определить соответствующий заряд электролиза, истраченный на изменение степени окисления атомов хлора, то можно затем вычислить соответствующее ему значение  $x$ . Согласно расчетам, проиллюстрированным на рис. 1, такое значение должно быть близко к целому числу, а его величина позволяет определить, в какую степень окисления переведены атомы хлора после пропускания этого заряда.

Однако такая процедура может оказаться неэффективной при протекании параллельно побочных реакций, приводящих к трудности надежного количественного определения редокс-заряда системы  $Q$ , а, следовательно, и  $x$ . Такая проблема возникает, в частности, в области высоких положительных потенциалов, особенно при получении хлората и, тем более, перхлората, где (в зависимости от pH и состава раствора, а также материала электрода) могут проходить реакции выделения кислорода и окисления материала электрода, например углеродного. Поэтому измерения указанных электрических величин целесообразно сочетать с анализом других характеристик, прежде всего спектроскопических — например, спектров раствора в УФ-видимом диапазоне длин волн света [35] в ходе электролиза. Можно ожидать, что такой контроль изменения состава раствора — при его сопоставлении с предсказаниями теории (рис. 2 и 3) и в сочетании с электрическими характеристиками — позволит надежно определить тот вариант эволюции системы, который реализуется в данных условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные теоретические исследования имели целью предсказать изменение характеристик системы в ходе электролиза хлоридсодержащего раствора определенной концентрации для 5 различных предположений относительно проходящих в ней процессов. А именно, были рассмотрены варианты (а)–(д), когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов хлора достигает значений +1 (т.е., образуются  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$ ); +3 (образуются также  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ); +4 (образуются также  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ ), +5 (образуется также хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$ ) или +7 (образуется также перхлорат-анион  $\text{ClO}_4^-$ ). При условии квазиравновесного состояния всех проходящих процессов для каждого из этих вариантов эволюции системы было проанализировано изменение концентраций всех хлорсодержащих соединений и потенциала индикаторного электрода в зависимости от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Cl внутри этих соединений, а также зависимость этих концентраций от потенциала.

Такой анализ проведен для достаточно кислых растворов: pH 0. Анализ зависимости от pH раствора будет выполнен в другой работе.

Анализ обнаружил существенное различие предсказаний для соединений хлора и брома, что обусловлено прежде всего высокой энергетической выгодностью соединений хлора высших степеней окисления ( $\text{ClO}_3^-$  и, особенно,  $\text{ClO}_4^-$ ), а также существованием сравнительно устойчивого промежуточного соединения  $\text{ClO}_2$  с довольно высокой растворимостью из газовой фазы. Впрочем, можно ожидать, что  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  ввиду их высокой устойчивости не будут участвовать в молекулярных преобразованиях при изменении потенциала даже в условиях медленного электролиза. Напротив, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о быстрой скорости переходов между соединениями  $\text{Cl}(0)$  и  $\text{Cl}(+1)$  за счет процесса гидролиза молекулярного хлора. Вопрос о скоростях реакций с участием других промежуточных соединений со степенями окисления +3 и +4 пока остается открытым.

Предложены способы использования результатов расчета для интерпретации экспериментальных данных процессов электролиза.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчеты состава системы производятся на основе термодинамических соотношений (A1)–(A11) для равновесий электрохимических, химических и физических превращений в табл. 2.

**Таблица 2.** Электрохимические, химические и физические превращения. Равновесные соотношения и величины параметров

№	Схема превращения	Равновесное соотношение	Величина параметра*
A1	$\text{Cl}_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3\text{Cl}^-$	$2A(E - E_1^\circ) = \lg \{\text{Cl}_3^-\} - 3\lg \{\text{Cl}^-\}$	$E_1^\circ = 1.4152 \text{ В [14]}$
A2	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	$2A(E - E_2^\circ) = \lg \{\text{Cl}_2\} - 2\lg \{\text{Cl}^-\}$	$E_2^\circ = 1.396 \text{ В [14]}$
A3	$\text{Cl}_2^{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\}_{\text{sol}} = \{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = K_3\{\text{Cl}_2\},$ $\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\} = K_3^{\text{gas,c}}\{\text{Cl}_2\}, K_3 = K_3^{\text{gas,c}} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{H}_3} = 0.095 \text{ М/атм [46]},$ $K_3^{\text{gas,c}} = 0.041/K_{\text{H}_3} = 0.43$
A4	$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_4^\circ) = \lg \{\text{ClO}^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 2\text{pH}$	$E_{4\text{b}}^\circ = 0.890 \text{ В [14]},$ $E_4^\circ = 1.717 \text{ В}$
A5	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$\lg K_{\text{a},5} = \lg \{\text{ClO}^-\} - \lg \{\text{HClO}\} - \text{pH}$	$\text{p}K_{\text{a},5} = -\lg K_{\text{a},5} = 7.53 \text{ [47]}$
A6	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	$\lg K_{\text{a},6} = \lg \{\text{ClO}_2^-\} - \lg \{\text{HClO}_2\} - \text{pH}$	$\text{p}K_{\text{a},6} = -\lg K_{\text{a},6} = 1.72 \text{ [48]}$
A7	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$4A(E - E_7^\circ) =$ $= \lg \{\text{HClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 3\text{pH}$	$E_7^\circ = 1.584 \text{ В [14]}$
A8	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$5A(E - E_8^\circ) = \lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 4\text{pH}$	$E_8^\circ = 1/5[E_{8,1}^\circ + 4E_7^\circ -$ $- A^{-1}\lg K_{\text{a},6}] = 1.496 \text{ В}$
B8.1	$\text{ClO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	$A(E - E_{8,1}^\circ) = \lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{ClO}_2^-\}$	$E_{8,1}^\circ = E_{8,1\text{b}}^\circ = 1.041 \text{ В [14]}$
B8.2	$2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{ClO}_2^- + \text{HOCl}$	$\lg K_{8,2} = \lg \{\text{HClO}_2\} + \lg \{\text{ClO}_2^-\} +$ $+ \lg \{\text{HOCl}\} - 2\lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\}$	$K_{8,2} = 3.4 \times 10^{-13} \text{ [49]},$ $\lg K_{8,2} = -12.5$
A9	$\text{ClO}_2^{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{ClO}_2$	$\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\}_{\text{sol}} = \{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} =$ $= K_9\{\text{ClO}_2\},$ $\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\} = K_9^{\text{gas,c}}\{\text{ClO}_2\},$ $K_9 = K_9^{\text{gas,c}} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{H}_9} = 1 \text{ М/атм [46]},$ $K_9^{\text{gas,c}} = 0.041/K_{\text{H}_9} = 0.041$
A10	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6A(E - E_{10}^\circ) =$ $= \lg \{\text{ClO}_3^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 6\text{pH}$	$E_{10\text{b}}^\circ = 0.622 \text{ В [14]},$ $E_{10}^\circ = 1.449 \text{ В}$
A11	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$8A(E - E_{11}^\circ) = \lg \{\text{ClO}_4^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 8\text{pH}$	$E_{11}^\circ = 1.388 \text{ В [14]}$

\* Величины параметров в книге Пурбэ [4]:  $E_2^\circ = 1.395 \text{ В}$ ,  $K_{\text{H}_3} = 0.062 \text{ М/атм}$ ,  $E_4^\circ = 1.715 \text{ В}$ ,  $\text{p}K_{\text{a},5} = 7.49$ ,  $\text{p}K_{\text{a},6} = 1.96$ ,  $E_7^\circ = 1.570 \text{ В}$ ,  $E_8^\circ + 0.012 \text{ В}$ ,  $\lg K_{\text{H}_9} = 1.511 \text{ В}$ ,  $E_{10}^\circ = 1.451 \text{ В}$ ,  $E_{11}^\circ = 1.389 \text{ В}$ .

В этих соотношениях используются обозначения: X для Cl-содержащего компонента в водном растворе ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), {X} для его активности,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  для молекулярного хлора и его диоксида в газовой фазе,  $\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\}$  и  $\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\}$  – для их активностей (в единицах молярной концентрации: моль/дм<sup>3</sup>),

$V^{\text{sol}}$  и  $V^{\text{gas}}$  для объемов раствора и газовой фазы над ним,  $E_i^\circ$  для стандартного потенциала соответствующей электрохимической реакции,  $K_i$  для константы равновесия соответствующего химического превращения или для процесса перехода в газовую фазу ( $K^{\text{gas,c}}$ ). Величины безразмерных констант  $K_3^{\text{gas,c}}$  и  $K_9^{\text{gas,c}}$  для равновесий 3 и 9 между газовой фазой и растворенным состоянием со-

единений  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_2$  вычислены по значениям соответствующих констант Генри  $K_{\text{H}_3}$  и  $K_{\text{H}_9}$  [M/atm] [46]. Посредством “lg” обозначен десятичный логарифм. Параметр  $A = F/(RT \ln 10) = 16.92 \text{ В}^{-1}$  (при температуре 298 К).

Для концентраций компонентов  $[X_i]$  справедливы все соотношения (A1)–(A11), если в них заменить активность каждого компонента  $\{X_i\}$  на  $[X_i]$ , стандартный потенциал каждой реакции  $E_i^\circ$  на формальный потенциал  $E_i^{\text{of}}$ , а константу равновесия превращения  $K_i$  на кажущуюся константу равновесия  $K_i'$  [36]. Дальнейшие расчеты проводились в предположении, что активности компонентов во всех соотношениях в табл. 2 заменены их концентрациями, тогда как использовались термодинамические величины параметров в этих соотношениях.

*Способ нахождения  
концентраций компонентов системы:*

Расчет проводится для известных значений рН раствора (рН 0), суммарной концентрации атомов хлора в систем  $c_{\text{tot}} = 0.5 \text{ М}$  и отношения объемов раствора и газовой фазы (при расчетах принималось значение  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$ ) для набора значений потенциала  $E$ . Этот набор значений потенциала выбирается так, чтобы внутри него средняя степень окисления системы  $x$  изменялась от  $-1$  до максимально возможного значения: до  $+7$  или до  $+5$  или до  $+4$  или до  $+3$  или до  $+1$ , соответственно, в вариантах (д), (г), (в), (б) или (а).

В случае варианта (д) решается нелинейная система из 12 алгебраических уравнений (14), (A1)–(A11) для 12 неизвестных концентраций соединений хлора в табл. 1. Расчеты для вариантов (а), (б), (в) и (г) проводятся по той же схеме, но с уменьшением числа рассматриваемых хлорсодержащих соединений и удалением того же числа определяющих их условий термодинамического равновесия. А именно, для варианта (г), когда исключается образование перхлорат-аниона, его концентрация считается равной нулю, и не используется соотношение (A11). Для варианта (в) исключаются также хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  и соотношение (A10), для варианта (б) — также  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  и соотношения (A9) и (A8), а для варианта (а) — также  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$  и соотношения (A7) и (A6) для их концентраций.

Во всех случаях используемые соотношения между концентрациями (A1)–(A11), в которых величины рН и потенциала рассматриваются как известные, позволяют выразить все концентрации  $c_i$  через одну из концентраций, например через  $[\text{Cl}^-]$ . Подстановка этих выражений в уравне-

ние для суммарного числа атомов хлора (14) приводит к нелинейному алгебраическому уравнению третьей степени относительно этой концентрации, которое было решено численными методами для каждого из значений потенциала  $E$ . Затем по формулам (A1)–(A11) вычисляются концентрации остальных компонентов, а также редокс-заряд системы  $Q$ , и средняя степень окисления атомов хлора  $x$  по формулам (15) для выбранного значения потенциала  $E$ .

Численное решение нелинейного уравнения относительно концентрации хлорид-аниона  $[\text{Cl}^-]$  (см. предыдущий абзац) проводилось следующим способом. Правая часть уравнения (14) ( $\sum n_i c_i$ ) представляет сумму концентраций всех компонентов системы  $c_i$  (в зависимости от варианта расчета часть концентраций приравнена к нулю, т.е. исключена из суммирования по  $i$ ) с положительными коэффициентами  $n_i$ , где каждая величина  $c_i$  связана с концентрацией  $[\text{Cl}^-]$  соответствующим соотношением (A1)–(A11) из табл. 2, причем все концентрации  $c_i$  монотонно возрастают при увеличении концентрации  $[\text{Cl}^-]$ . Это означает, что (при любых фиксированных значениях рН и  $E$ ) сумма концентраций  $\sum n_i c_i$  тоже монотонно возрастает при увеличении концентрации  $[\text{Cl}^-]$ , причем сумма равна 0 при нулевой концентрации  $[\text{Cl}^-]$  для любых значений рН и  $E$ . Отсюда следует вывод: при любых значениях глобальных параметров системы (рН,  $E$  и  $c_{\text{tot}}$ ) существует — притом единственное — решение уравнения (14) для  $[\text{Cl}^-]$ , т.е. сумма концентраций  $\sum n_i c_i$  равна  $c_{\text{tot}}$ . Так как при любом ненулевом (положительном) значении  $[\text{Cl}^-]$  остальные концентрации также положительны, указанное единственное решение принадлежит интервалу:  $0 < [\text{Cl}^-] < c_{\text{tot}}$ , поскольку на его левой границе сумма  $\sum n_i c_i$  равна 0, а на правой границе заведомо больше  $c_{\text{tot}}$ .

Для нахождения решения уравнения (14) внутри этого интервала использовался метод бисекции, т.е. деление интервала пополам и вычисление значения суммы  $\sum n_i c_i$  для этого среднего значения  $[\text{Cl}^-]$ , например при  $[\text{Cl}^-] = 1/2 c_{\text{tot}}$  на первом шаге. Если найденное значение суммы больше  $c_{\text{tot}}$ , то решение уравнения надо искать на левой половине интервала, а если значение суммы меньше  $c_{\text{tot}}$ , то корень лежит в правой половине интервала. Далее та же процедура повторяется для нужной половины интервала и т.д. до достижения выбранной точности величины  $[\text{Cl}^-]$  или величины отклонения суммарной концентрации, т.е. разности  $\sum n_i c_i - c_{\text{tot}}$ .

Для другого набора значений глобальных параметров (рН,  $E$  и  $c_{\text{tot}}$ ), например для другого значения потенциала  $E$ , повторяется та же процедура. В результате находится состав системы, т.е.

все включенные в рассмотрение концентрации  $c_i$ , а также редокс-заряд системы  $Q$  и средняя степень окисления атомов хлора  $x$  с помощью соотношений (15) как функции потенциала  $E$  при заданных значениях остальных параметров ( $pH$  и  $c_{tot}$ ).

В области достаточно больших положительных потенциалов концентрация  $[Cl^-]$  становится настолько низкой, что такой расчет делается невозможным из-за ограниченной точности выполняемых численных операций. В этом случае для вычислений используется тот же подход, но с выбором в качестве основного неизвестного концентрации соединения с положительной степенью окисления, например,  $[ClO_3^-]$  для вариантов (д) и (г) или  $[ClO_2]$  для варианта (в). Имеется широкая область промежуточных потенциалов, в которой удается провести расчеты для обоих неизвестных, сравнение результатов которых позволяет проверить идентичность получаемых результатов.

Контроль корректности проведенного расчета осуществлялся вычислением значения суммарной концентрации атомов хлора, а также проверкой выполнения соотношений (A1)–(A11).

Проводя такие вычисления (при фиксированных значениях  $pH$  и  $c_{tot}$ ) для набора всевозможных значений потенциала, удается предсказать зависимость  $x$  от  $E$  (или, что то же,  $E$  от  $x$ , см. рис. 1), а также состава системы от потенциала электрода  $E$  (рис. 3) или от средней степени окисления  $x$  (рис. 2) для каждого варианта эволюции (а)–(д).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 20-63-46041.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, R., Trieu, V., Schley, B., Natter, H., J. Kintrup, J., Bulan, A., Weber, R., and Hempelmann, R., Anodic Electrocatalytic Coatings for Electrolytic Chlorine Production: A Review, *Z. Phys. Chem.*, 2013, Bd 227, S. 651. <https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0338>
- Crook, J. and Mousavi, A., The chlor-alkali process: A review of history and pollution, *Environmental Forensics*, 2016, vol. 17, no. 3, p. 21. <https://doi.org/10.1080/15275922.2016.1177755>
- Kelsall, G.H., Welham, N.J., and Diaz, M.A., Thermodynamics of  $Cl-H_2O$ ,  $Br-H_2O$ ,  $I-H_2O$ ,  $Au-Cl-H_2O$ ,  $Au-Br-H_2O$  and  $Au-I-H_2O$  systems at 298 K, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 361, no. 1–2, p. 13. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87034-S](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87034-S)
- Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. Section 20.2 (Chlorine), p. 590–603.
- Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., Vasudevan, S., and Pelin, K., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmann, F., Ed, Berlin: Wiley Online Library, 2010, p. 622. [https://doi.org/10.1002/14356007.a06\\_483.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_483.pub2)
- Viswanathan, K. and Tilak, B.V., Chemical, electrochemical, and technological aspects of sodium chlorate manufacture, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 7, p. 1551. <https://doi.org/10.1149/1.2115908>
- Wulff, J. and Cornell, A., Cathodic current efficiency in the chlorate process, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, p. 181. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9263-3>
- Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Mais, L., and Rizzardini, S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technology & Biotechnology*, 2013, vol. 88, no. 12, p. 2244. <https://doi.org/10.1002/jctb.4095>
- Karlsson, R.K.B. and Cornell, A., Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 5, p. 2982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>
- Wang, T.X. and Margerum, D.W., Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms, *Inorg. Chem.*, 1994, vol. 33, no. 6, p. 1050. <https://doi.org/10.1021/ic00084a014>
- Alves, W.A., Téllez, C.A., Sala, S.O., Santos, P.S., and Faria, R.B., Dissociation and rate of proton transfer of  $HXO_3$  ( $X = Cl, Br$ ) in aqueous solution determined by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectroscopy*, 2001, vol. 32, p. 1032. <https://doi.org/10.1002/jrs.794>
- Tarasevich, M.R., Sadkowsky, A., and Yeager, E., *Oxygen Electrochemistry, In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Horsman, P., Conway, B.E., and Yeager, E., Eds, Boston: Springer, 1983, p. 301.
- Reier, T., Oezaslan, M., and Strasser, P., Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 1765. <https://doi.org/10.1021/cs3003098>
- Mussini, T. and Longhi, P., *The Halogens. Bromine, in Standard potentials in aqueous solutions*, Bard, A.J., Parsons, R. and Jordan J., Eds., N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78. [https://books.google.ru/books?id=fu-JV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs\\_toc\\_r&ad=4#v=onepage&q&f=false](https://books.google.ru/books?id=fu-JV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs_toc_r&ad=4#v=onepage&q&f=false)
- Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 84, N.Y.: CRC press, 2004.
- Skrabal, A. and Schreiner, H., Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure, *Mon-*

- atshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, Bd. 65, no. 1, S. 213.  
<https://doi.org/10.1007/bf01522061>
17. Bray, W.C., An oxide of iodine,  $I_2O_2$ , an intermediate compound, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, vol. 52, p. 3580.  
<https://doi.org/10.1021/ja01372a017>
18. Taube, H. and Dodgen, H., Applications of Radioactive Chlorine to the Study of the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, no. 10, p. 3330.  
<https://doi.org/10.1021/ja01178a016>
19. Lenzi, F. and Rapson, W.H., Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du  $ClO_2$  par la réaction chlorure–chlorate, *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no. 6, p. 979.  
<https://doi.org/10.1139/v68-160>
20. Schmitz, G., Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions, *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 1999, vol. 1, no. 8, p. 1909.  
<https://doi.org/10.1039/a809291e>
21. Sant'Anna, R.T.P., Santos, C.M.P., Silva, G.P., Ferreira, R.J.R., Oliveira, A.P., Côrtes, C.E.S., and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of chlorate–chloride reaction, *J. Brazilian Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 8, p. 1543.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000017>
22. Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., and Moon, I.S., Studies on process parameters for chlorine dioxide production using  $IrO_2$  anode in an un-divided electrochemical cell, *J. Hazardous Mater.*, 2009, vol. 164, nos. 2–3, p. 812.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.090>
23. Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., and Moon, I.S., Using  $RuO_2$  anode for chlorine dioxide production in an un-divided electrochemical cell, *Water Science & Technology*, 2010, vol. 61, no. 8, p. 2151.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2010.131>
24. Tian, M., Li, Y.Y., Sun, H.C., Yang, L.J., and Li, Z.L., Preparation of Chlorine Dioxide by Electrocatalytic Reduction of Sodium Chlorate, *Advanced Mater. Res.*, 2013, vols. 781–784, p. 342.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.342>
25. Raspi, G. and Pergola, F., Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinumized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1969, vol. 20, no. 3, p. 419.  
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(69\)80171-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(69)80171-3)
26. Pergola, F., Guidelli, R., and Raspi, G., Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions.  $ClO_2$ – $ClO_2$ –Cl-system on platinumized platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 9, p. 2645.  
<https://doi.org/10.1021/ja00712a010>
27. Lipsztajn, M., Electrolytic protection of chlorine dioxide, Patent 4,767,510 (USA), 1988.
28. Sinkaset, N., Nishimura, A.M., Pihl, J.A., and Trogler, W.C., Slow Heterogeneous Charge Transfer Kinetics for the  $ClO_2^-/ClO_2$  Redox Couple at Platinum, Gold, and Carbon Electrodes. Evidence for Nonadiabatic Electron Transfer, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, no. 49, p. 10461.  
<https://doi.org/10.1021/jp992693f>
29. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., Zavala-Araiza, D., and Paramo-Garcia, U., Electrochemical Paired Convergent Production of  $ClO$ , *ECS Trans.*, 2009, vol. 20, no. 1, p. 91.  
<https://doi.org/10.1149/1.3268376>
30. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R.C., Paramo-Garcia, U., and Zavala-Araiza, D., Cathodic Production of  $ClO_2$  from  $NaClO_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 7, p. E113.  
<https://doi.org/10.1149/1.3121588>
31. Schmitz, G. and Rooze, H., Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de chlore. 5. Cinétique de la réaction chlorite–bromure, *Canad. J. Chem.*, 1987, vol. 65, no. 3, p. 497.  
<https://doi.org/10.1139/v87-086>
32. Ni, Y. and Yin, G., Disproportionation of Chlorous Acid at a Strong Acidity, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 1998, vol. 37, no. 6, p. 2367.  
<https://doi.org/10.1021/ie970608p>
33. Tolmachev, Y.V., Pyatkovskiy, A., Ryzhov, V.V., Konev, D.V., and Vorotyntsev, M.A., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2711.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2805-z>
34. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., and Konev, D.V., Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC<sup>+</sup>) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 10, p. 1429.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2017-0306>
35. Петров, М.М., Локтионов, П.А., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Астафьев, Е.А., Воротынцев, М.А. Эволюция состава анолита при окислительном электролизе сернокислового раствора бромиды натрия. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 95. [Petrov, M.M., Loktionov, P.A., Konev, D.V., Antipov, A.E., Astafiev, E.A., and Vorotyntsev, M.A., Evolution of Anolyte Composition in the Oxidative Electrolysis of Sodium Bromide in a Sulfuric Acid Medium, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1223.]
36. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.070>
37. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов, В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава раствора при анодном электролизе бромиды. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1307. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A.E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical Analysis of Changes in the Solution Composition during Anodic Electrolysis of Bromide, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1058.]
38. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромиды

- да: зависимость от pH. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 978. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A.E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 883.]
39. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Y.V., Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC" mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 779.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099>
40. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Vorotyntsev, M.A., Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 655.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.199>
41. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technology*, 2018, vol. 6, p. 242.  
<https://doi.org/10.1002/ente.201700447>
42. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power?, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 3075.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04371-w>
43. Modestov, A.D., Andreev, V.N., Antipov, A.E., and Petrov, M.M., Novel Aqueous Zinc–Halogenate Flow Batteries as an Offspring of Zinc–Air Fuel Cells for Use in Oxygen-Deficient Environment, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, no. 9, p. 1.  
<https://doi.org/10.1002/ente.202100233>
44. Bergman, M.E.H., Iourtchouk, T., and Rollin, J., The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, no. 9, p. 1109.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-011-0329-5>
45. Sáez, C., Sánchez-Carretero, A., Cañizares, P., and Rodrigo, M.A., Electrochemical synthesis of perbromate using conductive-diamond anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, no. 10, p. 1715.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-010-0108-8>
46. Sander, R., *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, Mainz: Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. p. 9–10.
47. Harris, D.C., *Exploring Chemical Analysis*, N.Y.: W.H. Freeman, 2009, p. 538.
48. Fabian, I. and Gordon, G., Complex Formation Reactions of the Chlorite Ion, *Inorg. Chem.*, 1991, vol. 30, p. 3785.  
<https://doi.org/10.1021/ic00019a045>
49. Stanbury, D.M. and Figlar, J.N., Vanishingly slow kinetics of the  $\text{ClO}_2/\text{Cl}^-$  reaction: its questionable significance in nonlinear chlorite reactions, *Coordination Chem. Rev.*, 1999, vol. 187, no. 1, p. 223.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00092-2)

УДК 544.653.2+544.478.1+577.152.1

## ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРИЦИАНИДА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРА ДЛЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ БИОАНОДА НА ОСНОВЕ *Escherichia coli*<sup>1</sup>

© 2022 г. М. В. Дмитриева<sup>а, \*</sup>, А. С. Фрейман<sup>а</sup>, В. В. Сорокин<sup>а</sup>,  
А. А. Терентьев<sup>а</sup>, Е. В. Золотухина<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

<sup>б</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

\*e-mail: angel.maria@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 31.03.2022 г.

В работе изучена возможность организации биоанода на основе живых клеток *Escherichia coli* при проведении биохимического окисления глюкозы. Показано, что феррицианид калия может выступать в качестве медиатора для данной биоэлектрокаталитической системы и при этом проявляется влияние концентрации медиатора на эффективность протекания биоэлектрохимической реакции с живыми клетками. Выявлено, что природа буферного раствора может оказывать влияние на электрохимические отклики исследуемой системы.

**Ключевые слова:** медиаторный биоэлектрокатализ, окисление глюкозы, редокс-медиатор, *E. coli*, феррицианид калия, микробные топливные элементы

**DOI:** 10.31857/S0424857022100048

### ВВЕДЕНИЕ

Биологические топливные элементы (БТЭ) – подкласс низкотемпературных топливных элементов, преобразующих химическую энергию окислителя в электрическую посредством биоэлектрокатализа [1]. Другим активно изучаемым устройством, в основе работы которого лежит биоэлектрокатализ, являются биосенсоры [2]. Известные биоэлектрокатализаторы можно разделить на 3 группы: чистые ферментные препараты, живые микроорганизмы и биомиметики [3–5]. Наиболее перспективными для практического использования при извлечении энергии из топлив на основе отходов растительного, животного и антропогенного происхождения являются микроорганизмы или их ансамбли (типа активного ила). Для биосенсоров чаще используют ферментные препараты или биомиметики, что резко удорожает их стоимость.

Ранее нами сообщалось об альтернативном ферментному типу биоэлектрокатализаторе – грубом белковом экстракте [6–9]. Такой экстракт, полученный из дезинтегрированной биомассы микроорганизмов, без разделения и выде-

ления отдельных ферментов, содержит в своем составе все необходимые ферментные и коферментные системы для окислительных реакций. Было показано, что для белкового экстракта, полученного из *Escherichia coli* ВВ (*E. coli*), наиболее стабильные результаты и высокие токовые отклики достигаются при использовании медиаторной системы на основе гексацианоферрата(III) калия.

Одним из актуальных вопросов, активно изучаемых в научной литературе, является механизм переноса электрона с ферментной системы на медиатор и с живых клеток на медиатор [4–11]. Если для ферментной системы можно предполагать близость этого механизма к сложной, но гомогенной окислительно-восстановительной реакции, то для микроорганизмов, работающих на эндоферментах, взаимодействие ферментов с медиатором возможно через различные механизмы. Оно может происходить через клеточную мембрану, т.е. через адсорбционные механизмы [10, 11], или путем переноса электронов при помощи эндогенных низкомолекулярных веществ (таких как феназины, фенон, флавины и т.д.) на экзогенные медиаторы, находящиеся в окружающей бактерий среде [4, 10]. Известно, что одни и те же медиаторы зачастую подходят и для ферментных систем, и для микроорганизмов [4]. В ряде работ было показано возможное применение

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

ние феррицианида калия для различных штаммов *Escherichia coli*: *E. coli* K 12 [15], *E. coli* HB101, *E. coli* (Migula) Castellani and Chalmers [16], *E. coli* Btr (NCIB 9485) [17], однако в некоторых сообщалось о негативном бактериостатическом эффекте, оказываемом феррицианидом калия на работу микробного топливного элемента [12–14]. В работе [18], напротив, оценивают влияние концентрации феррицианида калия на характеристики микробного топливного элемента, но при этом не анализируют токсичность данного медиатора.

Таким образом, данные по использованию феррицианида калия в качестве медиатора анодной реакции несколько противоречивы и относятся к микробным топливным элементам в целом, т.е. могут быть связаны и с другими компонентами топливного элемента. В связи с этим, важным вопросом представляется оценить роль концентрации этого медиатора на эффективность протекания биоэлектрокаталитического окисления глюкозы *E. coli* на биоаноде и оценить степень негативного воздействия медиатора, связанную с бактериостатическим и бактерицидным действием в отношении биоанода МТЭ.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### Реагенты

$\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , KOH, TRIS (Sigma Aldrich, ч. д. а.) были использованы для приготовления буферных растворов в тридистиллированной воде (SZ97A Automatic third pure-water distillator, Shanghai Yarong Biochemistry instrument factory). Феррицианид калия (Alfa Aesar, >98%, ч. д. а.) был использован в качестве редокс-медиатора. Глюкоза (Avogadro, ос. ч.) была использована в качестве субстрата.

### Получение живых клеток *E. coli*

Бактерии выращивали в среде Lysogeny broth (LB), содержащей 1% (в/о) пептона Vasto™ (“BD”, США), 0.5% (в/о) дрожжевого экстракта Vasto™ (“BD”, США), 1% (в/о) NaCl и 0.1% (в/о) глюкозу. Колонию *E. coli* BB, выращенную на твердой среде (LB, 2% агар) инокулировали в 10 мл LB для получения ночной культуры. Ночную культуру (1 мл) вносили в 100 мл LB в 500-мл колбах и выращивали при 37°C при интенсивной аэрации. Через 6 ч после начала выращивания бактерии осаждали центрифугированием при 1700 g [6]. Осажденные бактерии ресуспендировали в 50 мМ калий-фосфатном буферном растворе, pH 7.2, из расчета 1 мл на 50 мл выращенной культуры. Далее клетки использовали в качестве биоэлектрокатализатора.

### Электрохимические измерения

Электрохимические эксперименты проводили на потенциостате Autolab PGSTAT 101 (“Metrohm”, Нидерланды) в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами, содержащей 15 мл буферного раствора в качестве фонового электролита. В качестве буферной системы были испытаны 0.5 М калий-фосфатный буфер (pH 7.6) и 0.1 М буферный раствор TRIS (pH 7.2), подобранные для белковых экстрактов в [7]. Рабочим электродом был стеклоуглеродный электрод в форме диска площадью 0.07 см<sup>2</sup>. Потенциометрические измерения проводили относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения, отделенного от рабочего отделения ячейки стеклянной фриттой. Вспомогательным электродом служила платиновая фольга, также отделенная от рабочего отделения ячейки стеклянной фриттой (для исключения влияния процессов на противоэлектроде). Большинство экспериментов проводилось в инертной атмосфере, дегазирование осуществляли посредством линии Шленка. Активные вещества (медиатор, глюкоза, живые клетки) вводили непосредственно в ячейку, находящуюся под давлением аргона (20 мбар). Все измерения проводились в двух режимах поляризации: 1) потенциодинамический (циклическая вольтамперометрия со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с); 2) потенциостатический (потенциал поляризации для феррицианида калия составил 0.5 В во всех измерениях). Измерения проводили при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой (150 об/мин). Все измерения выполняли при температурном режиме 37°C, который поддерживался с помощью водяной бани с терморегулятором.

Зачистку рабочего электрода проводили посредством полирования на фетре (шероховатость 1 мкм) (FD 1, Escil; NFC, Kemet) с алмазной суспензией (1 мкм, Aka-Poly 1 μm, Akasel; 1 мкм, IPS, Escil), затем промывали тридистиллированной водой и этанолом, после чего в течение 10 мин подвергали ультразвуковой обработке в тридистиллированной воде для удаления алмазов с поверхности.

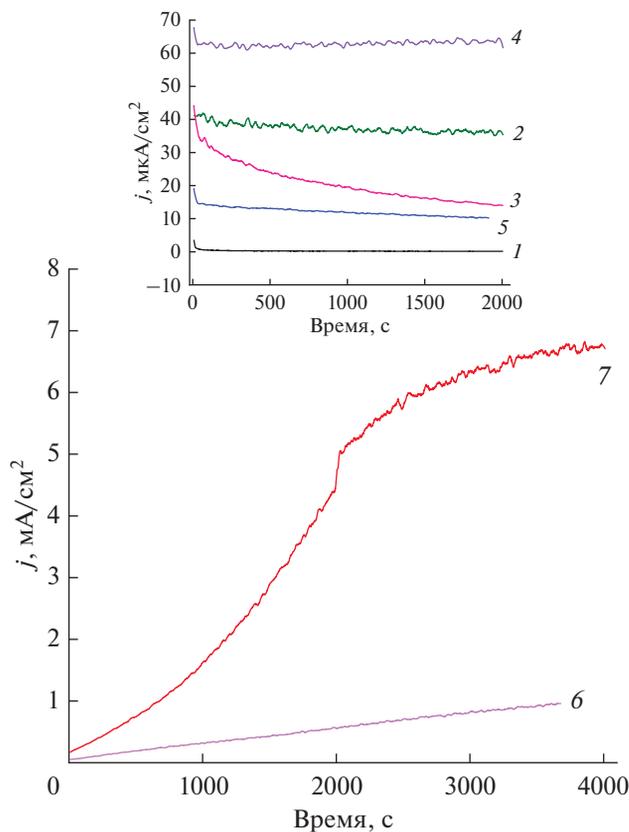
Дегидрогеназная активность в пересчете на 1 мг абсолютно сухих клеток в 1 мл буферного раствора *E. coli* составляет 1.01 мг/мл при концентрации клеток 0.79 мг/мл. При электрохимических испытаниях использовали 1 мл клеточной культуры *E. coli*, содержащей 0.79 мг клеток.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [7, 9] были подобраны оптимальные условия (pH, температура, тип буферного раствора) для биоанодов на основе белковых экстрактов *E. coli*. В настоящей работе эти же параметры бы-

ли использованы для живых клеток *E. coli*. Сначала электрохимические измерения проводили в фосфатном буферном растворе в качестве электролита. Провели ряд холостых экспериментов с оценкой влияния каждого компонента рабочего раствора (медиатор, субстрат, живые клетки *E. coli*) на характер изменения токового отклика и установили, что измеряемые отклики находятся на уровне фонового тока (рис. 1, кривые 1–3). Токковые отклики в системе с медиатором и субстратом оказались несколько выше, чем у компонентов рабочего раствора по отдельности, но они также остаются на уровне фоновых (рис. 1, кривая 4). В системе, где в отсутствие медиатора живые клетки находились в контакте с 2 мМ раствором глюкозы, также не происходило роста токовых откликов (рис. 1, кривая 5), а в системе, где живые клетки были добавлены в раствор медиатора (рис. 1, кривая 6), начинался заметный постепенный рост токовых откликов, связанный с переработкой глюкозы, содержащейся в клеточной жидкости живых клеток *E. coli*. В клетки *E. coli* глюкоза поступает из питательной среды и чаще всего присутствует в виде глюкоза-6-фосфата, так как при прохождении через мембрану глюкоза фосфорилируется [19–22], а кроме того, глюкоза входит в состав полисахаридов, являющихся основным компонентом внешней мембраны грамотрицательных бактерий (липополисахарид) [23]. Наконец, в системе, где одновременно присутствовали все компоненты медиаторного биоанода, как и в случае с ферментативным экстрактом [6, 7], происходил резкий рост токовых откликов (рис. 1, кривая 7). Таким образом, полученные данные подтверждают медиаторный путь сопряжения биохимической и электродной реакций в исследуемой системе.

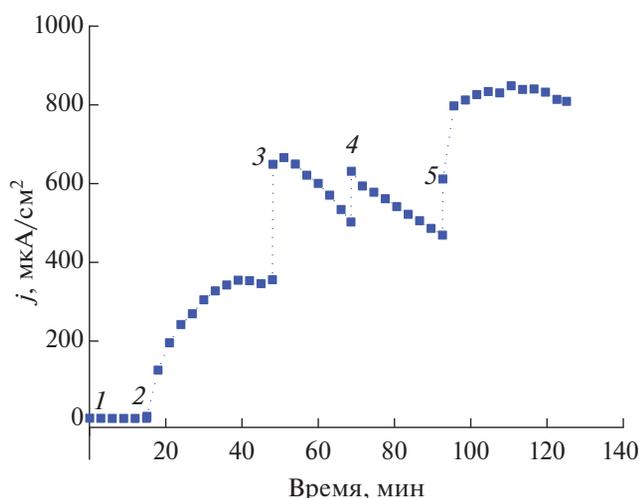
Для изучения влияния концентрации медиатора на эффективность протекания биоэлектрохимической реакции ее варьировали от 5 мМ до 0.2 М. Концентрацию медиатора в 5 мМ выбирали, исходя из данных с белковыми экстрактами, для которых при этой концентрации наблюдался нулевой порядок реакции по веществу (медиатор) [9]. Однако в системе с живыми клетками за 10 мин измерений наблюдалось полное обесцвечивание рабочего раствора, характерное для полного перехода медиатора из окисленной формы феррицианида (желтый) в восстановленную ферроцианида (прозрачный). Поскольку площадь электрода мала, то за счет электродной реакции концентрация окисленной формы медиатора в растворе не успевает восполниться, и ток становится предельно диффузионным по концентрации восстановленной формы медиатора, которая уже не зависит от скорости или полноты осуществления биохимической реакции в растворе (рис. 2, кривая 2).



**Рис. 1.** Зависимость плотности тока от времени на стеклогуглеродном электроде при потенциале поляризации 0.5 В в системах: (1) 2 мМ  $C_6H_{12}O_6$ , (2) 0.2 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , (3) 1.58 мг *E. coli*, (4) система (1) с добавлением 0.2 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , (5) система (3) с добавлением (2) мМ  $C_6H_{12}O_6$ , (6) система (3) с добавлением 0.2 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , (7) система (4) с добавлением 1.58 мг *E. coli*. Фоновый электролит 0.5 М калий-фосфатный буферный раствор (рН 7.6). Температура: 37°C.

Добавка окисленной формы медиатора в рабочий раствор до общей концентрации 10 мМ (рис. 2, кривая 3) привела к резкому возрастанию токовых откликов за счет быстрого перехода добавленного медиатора в восстановленное состояние в результате гомогенной реакции с ферментной системой микроорганизмов в растворе. Далее раствор стал вновь обесцвечиваться, а токовые отклики снижаться. Удвоение концентрации глюкозы не привело к существенным изменениям в токовых откликах (рис. 2, кривая 4). Повторное увеличение концентрации медиатора в рабочем растворе вдвое (рис. 2, кривая 5) вновь вызвало скачкообразный рост токового отклика системы, а последующее снижение плотности тока замедлилось.

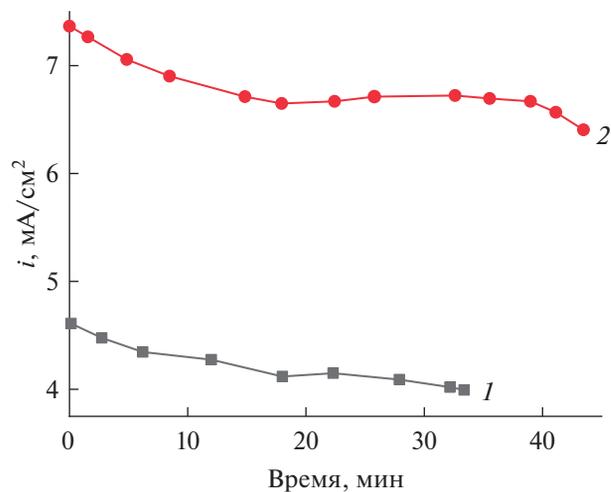
Увеличение концентрации медиатора на порядок, до 0.2 М, увеличило токовые отклики незна-



**Рис. 2.** Токовые отклики, полученные при потенциале поляризации 0.5 В на стеклоглеродном электроде в 0.5 М калий-фосфатном буферном растворе, pH 7.6. Состав растворов: (1) 5 мМ феррицианид калия и 2 мМ раствор глюкозы; (2) система (1) с добавлением 0.79 мг клеток *E. coli*; (3) система (2) с добавлением 5 мМ феррицианида калия; (4) система (3) с добавлением 2 мМ глюкозы; (5) система (4) с добавлением 10 мМ феррицианида калия. Температура 37°C.

чительно, до 1 мА/см<sup>2</sup>, но раствор перестал обесцвечиваться с течением времени, и ток стал стационарным. Последующие эксперименты с концентрацией феррицианида показали, что концентрация в 0.1 М является достаточной для 0.79 мг клеток. Учитывая дегидрогеназную активность экстракта и живых клеток (0.35 и 1.01 мг/мл, соответственно), получается, что для нулевого порядка реакции по концентрации медиатора для экстракта требуется 0.36 ммоль медиатора (25 мг K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) на единицу ДГА экстракта, тогда как для живых клеток необходимо 1.5 ммоль медиатора (490 мг феррицианида калия) на единицу ДГА клеток. Следовательно, система с живыми клетками является более активной с точки зрения превращения окисленной формы медиатора в восстановленную.

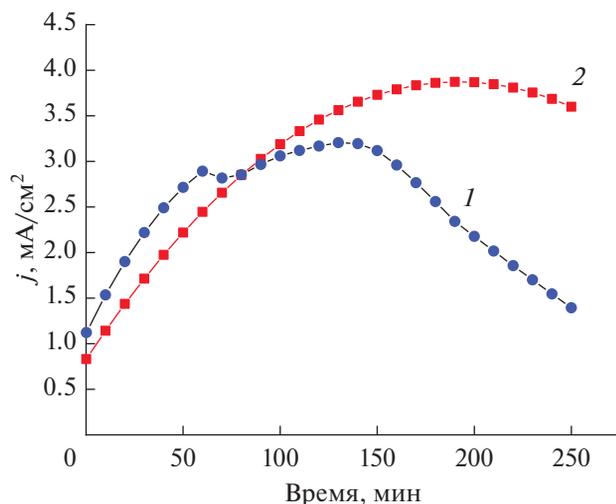
При удвоении концентрации клеток *E. coli* в рабочем растворе наблюдается резкий рост токовых откликов до 4.5 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, кривая 1), но затем токовые отклики снижаются. Вероятными причинами снижения токовых откликов являются пассивация поверхности стеклоглеродного рабочего электрода за счет адсорбции инактивных молекул или самих клеток микроорганизмов, а также расходование глюкозы и замедление биохимической реакции за счет возможного бактериостатического действия феррицианида. Однако, если за счет эффекта пассивации (уменьшение электроактивной площади) ограничивается скорость электрохимической реакции окисления



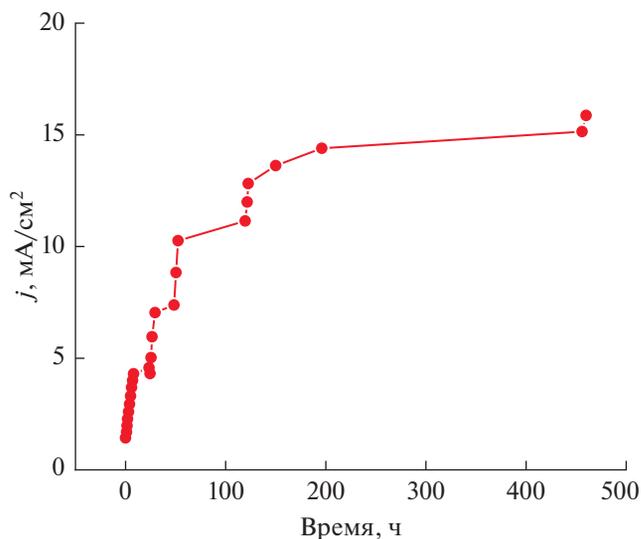
**Рис. 3.** Зависимость плотности тока от времени на стеклоглеродном электроде при потенциале поляризации 0.5 В в системе (1) 1.58 мг *E. coli*, 0.2 М K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 2 мМ C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, (2) в той же системе после зачистки рабочего электрода. Фоновый электролит 0.5 М калий-фосфатный буфер (pH 7.6).

восстановленной формы медиатора на электроде, то протеканию реакций в растворе (окисление глюкозы ферментными системами *E. coli* и переход медиатора в восстановленную форму) ничего не мешает. В результате этого в растворе накапливается восстановленная форма медиатора, которая после зачистки электрода вступает в электрохимическую реакцию, что приводит к резкому росту измеряемых токов. Поэтому, как видно из рис. 3, после зачистки электрода (кривая 2) токовые отклики составляют примерно 7 мА/см<sup>2</sup>, но из-за повторной пассивации электрода вновь начинается снижение тока. Увеличение концентрации глюкозы, напротив, не приводит к значительным увеличениям плотности тока.

Поскольку для экстракта биомассы было обнаружено влияние состава буферной системы на биоэлектрохимическую активность [7], была сделана попытка оценить также аналогичное влияние для живых клеток. Концентрация медиатора при этом была выбрана оптимальная – 0.1 М, а состав буферной системы менялся. В качестве буферных растворов использованы 0.1 М TRIS и 0.1 М калий-фосфатный буферный раствор. Токовые отклики, генерируемые в буферной системе TRIS в качестве фонового электролита, изначально были выше (рис. 4, кривая 1), чем при использовании в аналогичных условиях калий-фосфатного буфера (кривая 2). Однако со временем наблюдалось угнетение токовых откликов, в то время как для системы с калий-фосфатным буферным раствором отмечалось постепенное возрастание и стабилизация тока. Так, через 4 ч для системы на основе TRIS плотность тока упала до



**Рис. 4.** Токовые отклики, полученные при потенциале поляризации 0.5 В на стеклоуглеродном электроде в 0.1 М буферном растворе TRIS pH 7.2 (1), в 0.1 М калий-фосфатном буферном растворе pH 7.6 (2). Состав рабочего раствора: 0.79 мг клеток *E. coli*, 2 мМ глюкозы и 0.1 М феррицианида калия. Температура 37°C.



**Рис. 5.** Токовые отклики, полученные при потенциале поляризации 0.5 В на стеклоуглеродном электроде в 0.5 М калий-фосфатном буферном растворе pH 7.6. Состав рабочего раствора: 0.79 мг клеток *E. coli*, 2 мМ глюкозы и 0.1 М феррицианида калия. Температура 37°C.

1.5 mA/cm<sup>2</sup>, а для системы на основе калий-фосфатного буферного раствора плотность тока возросла до 3.5 mA/cm<sup>2</sup>. При этом в системе с буферным раствором TRIS раствор приобретал зеленый цвет и ядовитый запах, что, очевидно, негативно сказывалось как на электрохимическом поведении системы, так и на стабильности работы живых клеток в биохимической реакции. Следует отметить, что и концентрация буферного раствора сильно влияет на получаемые электрохимические отклики. Так, для 0.1 М калий-фосфатного буферного раствора и для 0.5 М раствора того же состава токовые отклики отличаются в 2 раза (см. рис. 3, кривая 2 и рис. 4, кривая 2).

Поскольку в ряде работ говорится о негативном бактерицидном действии медиатора феррицианида калия на клетки микроорганизмов [12–14], то для ответа на вопрос о таком воздействии в исследуемой системе выполнили длительные эксперименты с периодическим измерением тока на рабочем стеклоуглеродном электроде, помещаемом в ячейку в заданные интервалы измерения. Как видно из рис. 5, через 196 ч токовые отклики выходят на стационарный уровень и даже спустя более 400 ч непрерывной работы ячейки токовые отклики не снижаются. Таким образом, негативное (бактерицидное) действие феррицианида для биоанода с живыми клетками *E. coli* ВВ не проявляется. Более 450 ч эксперимент в тех же условиях не проводили из-за практически полного исчерпания концентрации феррицианида в ячейке и его полного перехода в восстановленную форму. Добавка новой порции феррицианида к раствору привела к новому росту

токовых откликов до уровня 24 mA/cm<sup>2</sup>, что подтверждает сохранение активности клеток *E. coli* при длительном контакте с раствором феррицианида.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате тестовых экспериментов было обнаружено, что биоанод, организованный на основе биохимической реакции окисления глюкозы живыми клетками *E. coli*, работает по принципу электрокатализа, осуществляемого по медиаторному механизму. Было подтверждено, что феррицианид-ион проявляет в реакции с живыми клетками схожую активность, как обнаруженная ранее для белкового экстракта на основе *E. coli*. Был обнаружен ряд факторов, оказывающих влияние на характеристики изучаемого биоанода:

1. Как и для белкового экстракта, проявляется влияние концентрации медиатора на эффективность протекания биоэлектрохимической реакции с живыми клетками. Так, для использования экстракта достаточно использовать 0.36 ммоль медиатора на единицу дегидрогеназной активности для обеспечения нулевого порядка реакции по медиатору, тогда как для живой клеточной культуры *E. coli* — 1.5 ммоль.

2. Негативный фактор, сказывающийся на продолжительности работы биоанода, — постепенная пассивация поверхности электрода инактивными компонентами системы, что приводит к падению токовых откликов в системе.

3. Интересным фактом стало обнаруженное влияние природы буферного раствора на электрохимические отклики исследуемой системы.

4. Длительные испытания токовых откликов биоанода показали, что феррицианид калия не оказывает заметного бактерицидного или бактериостатического действия, следовательно, обнаруженные и описанные ранее в литературе эффекты негативного воздействия феррицианида калия как медиаторной системы могли быть обусловлены взаимодействием медиатора с другими компонентами микробного топливного элемента.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования и ресурсов Центра компетенций Национальной технологической инициативы при ИПХФ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа Дмитриевой Марии была поддержана стипендией Президента Российской Федерации № СП-2619.2018. Работа соавторов выполнена в рамках государственного задания (номер госрегистрации ААААА 19-119061890019-5).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aquino Neto, S. and De Andrade, A. R., New energy sources: the enzymatic biofuel cell, *J. Brazilian Chem. Soc.*, 2013, vol. 24, no. 12, p. 1891.
2. Rocchitta, G., Spanu, A., Babudieri, S., Latte, G., Madeddu, G., Galleri, G., Nuvoli, S., Bagella, P., Demartis, M.I., Fiore, V., Manetti R., and Serra, P.A., Enzyme biosensors for biomedical applications: Strategies for safeguarding analytical performances in biological fluids, *Sensors*, 2016, vol. 16, no. 6, p. 780.
3. Adachi, T., Fujii, T., Honda, M., Kitazumi, Y., Shirai, O., and Kano, K., Direct electron transfer-type bioelectrocatalysis of FAD-dependent glucose dehydrogenase using porous gold electrodes and enzymatically implanted platinum nanoclusters, *Bioelectrochemistry*, 2020, vol. 133, p. 107457.
4. Slate, A.J., Whitehead, K.A., Brownson, D.A.C., and Banks, C.E., Microbial fuel cells: An overview of current technology, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2019, vol. 101, p. 60.
5. Simmons, T.R., Berggren, G., Bacchi, M., Fontecave, M., and Artero, V., Mimicking hydrogenases: From biomimetics to artificial enzymes, *Coordination chem. rev.*, 2014, vol. 270, p. 127.
6. Дмитриева, М.В., Золотухина, Е.В., Герасимова, Е.В., Терентьев, А.А., Добровольский, Ю.А. Дегидрогеназная и электрохимическая активности экстрактов *Escherichia coli*. *Прикл. биохимия и микробиология*. 2017. Т. 53. № 4. С. 458. [Dmitrieva, M.V., Zolotukhina, E.V., Gerasimova, E.V., Terent'ev, A.A., and Dobrovolskii, Y.A., Dehydrogenase and electrochemical activity of *Escherichia coli* extracts, *Appl. Biochem. and Microbiol.*, 2017, vol. 53, no. 4, p. 458.]
7. Дмитриева, М.В., Герасимова, Е.В., Терентьев, А.А., Добровольский, Ю.А., Золотухина, Е.В. Электрохимические особенности медиаторного биоэлектрокаталитического окисления глюкозы новым типом биоэлектродокатализатора. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1111. [Dmitrieva, M.V., Gerasimova, E.V., Terent'ev, A.A., Dobrovolskii, Y.A., and Zolotukhina, E.V., Electrochemical Peculiarities of Mediator-Assisted Bioelectrocatalytic Oxidation of Glucose by a New Type of Bioelectrocatalyst, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 889.]
8. Dmitrieva, M.V. and Zolotukhina, E.V., Data describing the cofactor additives effect on bioelectrocatalytic activity of "crude" extracts, *Data in Brief*, 2020, vol. 30, p. 105513.
9. Дмитриева, М.В., Шишов, И.Н., Шмалий, С.В., Мязин, В.Д., Баженов, А.Ю., Герасимова, Е.В., Золотухина, Е.В. Кинетика медиаторного биоэлектродокаталитического окисления глюкозы белковыми экстрактами *Escherichia coli*. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 1034. [Dmitrieva, M.V., Shishov, I.N., Shmalii, S.V., Myazin, V.D., Bazhenov, A.Yu., Gerasimova, E.V., and Zolotukhina, E.V., Kinetics of Mediated Bioelectrocatalytic Oxidation of Glucose by Protein Extracts of *Escherichia coli*, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 938.]
10. Ortiz-Martínez, V.M., Salar-García, M.J., De Los Ríos, A.P., Hernández-Fernández, F.J., Egea, J.A., and Lozano, L.J., Development in microbial fuel cell modeling, *Chem. Engineering J.*, 2015, vol. 271, p. 50.
11. Tayhas, G., Palmore, R., and Whitesides, G.M. *Microbial and Enzymatic Biofuel Cells*, Department of Chemistry, Harvard University, 1994. p. 271.
12. Penteado, E.D., Fernandez-Marchante, C.M., Zaiat, M., Gonzalez, E.R., and Rodrigo, M.A., On the effects of ferricyanide as cathodic mediator on the performance of microbial fuel cells, *Electrocatalysis*, 2017, vol. 8, no. 1, p. 59.
13. Adebule, A.P., Aderiye, B.I., and Adebayo, A.A., Improving bioelectricity generation of microbial fuel cell (MFC) with mediators using kitchen waste as substrate, *Ann. Appl. Microbiol. Biotechnol. J.*, 2018, vol. 2, no. 1, p. 1008.
14. Parkash, A., Aziz, S., and Soomro, S.A., Utilization of sewage sludge for production of electricity using mediated salt bridge based dual chamber microbial fuel cell, *J. Bioprocessing and Biotechniques*, 2015, vol. 5, no. 8, p. 1.
15. Park, D.H. and Zeikus, J.G., Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore, *Appl. and environmental microbiol.*, 2000, vol. 66, no. 4, p. 1292.
16. Wang, C.T., Chen, W.J., and Huang, R.Y., Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*, *Internat. J. hydrogen energy*, 2010, vol. 35, no. 13, p. 7217.

17. Delaney, G.M., Bennetto, H.P., Mason, J.R., Roller, S.D., Stirling, J.L., and Thurston, C.F., Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. 2. performance of fuel cells containing selected microorganism–mediator–substrate combinations, *J. chem. technol. and biotechnol. Biotechnology*, 1984, vol. 34, no. 1, p. 13.
18. Wei, L., Han, H., and Shen, J., Effects of cathodic electron acceptors and potassium ferricyanide concentrations on the performance of microbial fuel cell, *Internat. J. hydrogen energy*, 2012, vol. 37, no. 17, p. 12980.
19. Ferenci, T., Adaptation to life at micromolar nutrient levels: the regulation of *Escherichia coli* glucose transport by endoinduction and cAMP. *FEMS microbiology reviews*, 1996, vol. 18, no. 4, p. 301.
20. Notley-McRobb, L., Death, A., and Ferenci, T., The relationship between external glucose concentration and cAMP levels inside *Escherichia coli*: implications for models of phosphotransferase-mediated regulation of adenylate cyclase, *Microbiology*, 1997, vol. 143, no. 6, p. 1909.
21. Han, M.J. and Lee, S.Y., The *Escherichia coli* proteome: past, present, and future prospects, *Microbiol. and molecular biol. rev.*, 2006, vol. 70, no. 2, p. 362.
22. Olden, K. and Goldberg, A.L., Studies of the energy requirement for intracellular protein degradation in *Escherichia coli*, *Biochim. et Biophys. Acta (BBA)-General Subjects*, 1978, vol. 542, no. 3, p. 385.
23. Atlas, R.M., *Principles of Microbiology*, 2nd ed.; Wm. C. Brown: Dubuque, IO, 1997, p. 109.

УДК 541.13

# О ТЕРМОДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА Pt-ЭЛЕКТРОДАХ<sup>1</sup>

© 2022 г. В. А. Сафонов<sup>a, \*</sup>, Я. Липковски<sup>b, \*\*</sup><sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия<sup>b</sup>Химический факультет, Университет Гуэлфа, Гуэлф, Онтарио, N1G 2W1 Канада

\*e-mail: safon@elch.chem.msu.ru

\*\*e-mail: jlipkows@uoguelph.ca

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 31.03.2022 г.

В середине 1960-х—начале 1970-х гг. А.Н. Фрумкин и О.А. Петрий исследовали адсорбцию водорода на поверхности платинированного платинового электрода, измеряя изменения концентрации ионов гидроксония в растворе электролита при внесении в этот раствор электрода с большой площадью поверхности при фиксированных потенциалах в области адсорбции водорода в условиях равновесия. Уменьшение (или увеличение) концентрации ионов гидроксония в объеме электролита соответствовало количеству ионов водорода, адсорбированных на электродной поверхности. Ими были получены уравнения, связывающие количества адсорбированного водорода (в виде атомов и ионов) с изменением поверхностной энергии. Несколькими десятилетиями позднее группа исследователей из университетов Гуэлфа (Канада) и Аликанте (Испания) использовала уравнение Гиббса—Дюгема для определения количества атомов водорода, адсорбированного на маленьком Pt-монокристаллическом электроде путем измерения величины полного заряда на Pt-поверхности. Эта статья сопоставляет термодинамические подходы к двум типам измерений и демонстрирует, что, несмотря на различия между природой двух экспериментов, их термодинамические основы являются эквивалентными.

**Ключевые слова:** электрокапиллярная кривая, гиббсовская адсорбция и поверхностная концентрация атомов и ионов водорода, полный и свободный заряды поверхности

DOI: 10.31857/S0424857022100115

## ВВЕДЕНИЕ

Эта статья описывает дискуссию, которая проходила между двумя ее авторами несколько лет назад. Она была инициирована профессором О.А. Петрием, который попросил нас проанализировать вопрос о том, являются ли эквивалентными термодинамическое описание адсорбции на Pt-электродах, предложенное в его совместных работах с Фрумкиным и другими сотрудниками [1–4], и развиваемое в научной группе из Гуэлфа [5, 6] в коллаборации с коллегами из Аликанте [7–12] примерно тридцатью годами позже. Поскольку нам удалось продемонстрировать, что два этих подхода являются эквивалентными, представляет интерес описать результаты нашей дискуссии в статье, посвященной памяти нашего друга и коллеги О.А. Петрия. Мы считаем, что такая статья будет интересной для многих электрохимиков, работающих с платиновыми и другими

адсорбирующими водород металлическими электродами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теория, развитая Фрумкиным и Петрием, касалась адсорбции на платинированном Pt-электроде с большой площадью поверхности. Авторы этих работ измеряли изменение концентрации кислоты в растворе электролита при внесении в этот раствор Pt-электрода при фиксированных потенциалах в области адсорбции водорода в условиях равновесия. В результате, эти изменения позволили определить величины адсорбции  $\Gamma_{H^+}$ , представляющие собой, как и другие величины  $\Gamma$ , “количества соответствующих компонентов, которые должны быть введены в систему, чтобы химические потенциалы этих компонентов в объеме электролита остались неизменными при увеличении электродной поверхности на  $1 \text{ см}^2$  без пропускания электричества от внешнего источника” [1]. Уравнение электрокапиллярности было написано с использованием величин ад-

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

сорбции  $\Gamma_i$ , которые могут быть измерены экспериментально:

$$-d\sigma = \Gamma_H d\mu_H + \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностная энергия (т.е., обратимая работа образования единицы поверхности путем расщепления),  $\mu_H$  – химический потенциал атомарного водорода. Сумма величин  $\Gamma_i d\mu_i$  распространяется для всех компонентов раствора, за исключением ионов  $H^+$  и атомов  $H$ , положение границы раздела фаз определяется условием  $\Gamma_{H_2O} = 0$ . Фрумкин и Петрий четко указали, в чем состоит различие между величинами гиббсовской адсорбции водородных частиц и “актуальными поверхностными избытками”  $A_H$  и  $A_{H^+}$  [1], определенными как:

$$\Gamma_H = A_H - \varepsilon/F \quad (2)$$

и

$$\Gamma_{H^+} = A_{H^+} + \varepsilon/F, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – свободный заряд на металлической стороне границы. Из уравнений (1), (2) и (3) можно получить следующее соотношение:

$$-d\sigma = (A_H - \varepsilon/F) d\mu_H + (A_{H^+} + \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (4)$$

Образование адсорбированного атома водорода описывается уравнением:  $\bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_e^{Pt} = \mu_H$ , и, следовательно:

$$d\bar{\mu}_{H^+} + d\bar{\mu}_e^{Pt} = d\mu_H. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует:

$$-d\sigma = (A_H - \varepsilon/F) d\bar{\mu}_e^{Pt} + (A_H - \varepsilon/F) d\bar{\mu}_{H^+} + (A_{H^+} + \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (6)$$

После исключения электрохимических потенциалов получаем

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) d\phi_M + (A_H - \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + (A_H - \varepsilon/F) d\phi_S + (A_{H^+} + \varepsilon/F) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (7)$$

Уравнение (7) можно переписать следующим образом:

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) d(\phi_M - \phi_S) + (A_{H^+} + A_H) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (8)$$

или, учитывая, что  $d(\phi_M - \phi_S) = dE_H$ , где  $E_H$  – потенциал электрода, измеряемый относительно внешнего электрода сравнения (например, относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, обозначаемого как  $E_r$  в работах Фрумкина и Петрия), оно преобразуется в

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) dE_H + (A_{H^+} + A_H) d\mu_{H^+} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (9)$$

Фрумкин и Петрий публиковали свои статьи до того момента, когда используемые в электрохимии символы (обозначения) были стандартизированы Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC [13]), который рекомендовал применять символ  $\Gamma$  для обозначения гиббсовского поверхностного избытка, символ  $\gamma$  – для обозначения поверхностной энергии и символ  $\sigma$  – для плотности свободного заряда. В дальнейшем они определили величины  $\Gamma_i$  как “гиббсовские адсорбции” и  $A_i$  как “фактические поверхностные избытки” (“actual surface excesses”) [1]. В рамках рекомендованных IUPAC обозначений величины  $\Gamma_i$  следует рассматривать как гиббсовские поверхностные избытки, а  $A_i$  – как поверхностные концентрации. В случае смешанных растворов электролита  $HA + CA$  катионы ( $C^+$ ) могут вытеснять  $H^+$ -ионы из двойного слоя в объем раствора. При условии  $[HA] \ll [CA]$  можно предполагать, что все  $H^+$ -ионы будут вытеснены из двойного слоя в объем раствора, и, таким образом, считать, что  $A_{H^+} = 0$ . Далее, если пренебречь величиной  $\sum_i \Gamma_i d\mu_i$ , уравнение (9) для такого случая примет вид:

$$-d\sigma = -(A_H F - \varepsilon) dE_H + A_H d\mu_{H^+}. \quad (10)$$

Если учесть уравнение (2) и ввести определение  $(A_H F - \varepsilon) = -Q$ , где  $Q$  представляет собой полный заряд на поверхности платинированного Pt-электрода, экспериментально получаемый из так называемых кривых заряжения ( $E_H, \Delta Q$  – зависимостей), то уравнение (10) можно записать как

$$-d\sigma = Q dE_H + (Q - \varepsilon) d\mu_{H^+}$$

или, заменив символы, использованные Фрумкиным и Петрием, на символы, рекомендованные IUPAC, получим

$$-d\gamma = Q dE_H + (Q - \sigma) d\mu_{H^+}. \quad (11)$$

Исследователи коллектива Гуэлф-Аликанте изучали адсорбцию водорода на маленьких монокристаллических Pt-электродах [9, 11]. Они измеряли величину полного заряда на электродной поверхности, которая определялась из хронокулометрических экспериментов или путем интегрирования обратимых циклических вольт-амперных кривых, отвечающих адсорбции водорода. Они использовали термодинамику Гиббса, которая впервые была применена к идеально поляризуемому электроду Парсонсом и Деванатханом [14] в виде следующей записи:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i + \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (12)$$

где первая сумма справа относится к заряженным частицам, а вторая – к нейтральным. Поскольку они использовали гиббсовскую модель, граница рассматривалась как двумерная плоскость, рас-

положенная между двумя контактирующими фазами, и гиббсовский избыток  $i$ -го компонента определялся как

$$\Gamma_i = \frac{n_i^t - n_i}{A},$$

где  $n_i^t$  — полное количество  $i$ -го компонента, а  $n_i$  — гипотетическое количество этого компонента, если бы его концентрация не изменялась до границы раздела. Величина  $A$  представляет здесь площадь поверхности. Считается, что заряд на металле зависит от равновесия между положительными ионами и электронным газом. Принимая это во внимание, уравнение (12) будет выглядеть следующим образом:

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{Pt}^+} d\bar{\mu}_{\text{Pt}^+} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e + (\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S + (\sum_i \Gamma_i d\mu_i)_S, \quad (13)$$

где первые два члена справа представляют заряд на металле<sup>2</sup>, а два последних члена соответствуют ионным и нейтральным частицам в растворе. Рассматривая равновесие между положительными зарядами на атомах Pt и отрицательный заряд электронного газа, можно написать

$$\bar{\mu}_{\text{Pt}^+} + \bar{\mu}_e = \mu_{\text{Pt}}. \quad (14)$$

И затем два первых члена в уравнении (13) можно представить в виде равенства:

$$\Gamma_{\text{Pt}^+} d\bar{\mu}_{\text{Pt}^+} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e = -\frac{\sigma}{F} d\bar{\mu}_e, \quad (15)$$

где

$$\sigma = F(\Gamma_{\text{Pt}^+} - \Gamma_e). \quad (16)$$

Уравнение электрокапиллярности для электродов, адсорбирующих атомы водорода, может быть представлено следующим образом:

$$-d\gamma = -(\sigma/F) d\bar{\mu}_e^{\text{Pt}} + \Gamma_{\text{H}^+} d\bar{\mu}_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{H}} d\mu_{\text{H}} + (\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S \quad (17)$$

<sup>2</sup> С точки зрения термодинамики, окончательный результат преобразования уравнения (13) не будет зависеть от того, представлен ли заряд на металле в виде суммы из положительных зарядов на поверхностных атомах Pt (причем это могут быть атомы Pt с разными зарядами, не только +1) и отрицательных зарядов электронов или будет определяться избытком или дефицитом только электронов при отсутствии зарядов на атомах Pt. Следует добавить также, что именно такое определение свободного заряда на металле, как разности между гиббсовским избытком  $\text{Pt}^+$  и электронами, представленное в уравнении (13), было использовано Парсонсом и Деванатханом в их оригинальной статье [14] для ртутного электрода.

и, рассматривая образование адсорбированных атомов водорода, которое описывалось уравнением (5), можно написать:

$$-d\gamma = -(\Gamma_{\text{H}} F - \sigma) dE_{\text{H}} + (\Gamma_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{H}}) d\mu_{\text{H}^+} + (\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S. \quad (18)$$

Если принять, что  $\Gamma_{\text{H}} = A_{\text{H}}$  и  $\Gamma_{\text{H}^+} = A_{\text{H}^+}$ , и заменить обозначение символа свободного заряда  $\sigma$  на  $\epsilon$ , а символа поверхностной энергии  $\gamma$  на  $\sigma$ , то уравнение (18) становится почти совпадающим с уравнением (9), выведенным на основании подхода Фрумкина и Петрия (см. различие в третьем члене справа). Однако, как отмечено выше, согласно Фрумкинскому подходу,  $\Gamma_{\text{H}^+}$  и  $\Gamma_{\text{H}}$  представляют собой гиббсовские поверхностные избытки, в то время как величины  $A_{\text{H}}$  и  $A_{\text{H}^+}$  являются поверхностными концентрациями и эти величины могут совпадать лишь при особых условиях [см. уравнения (2) и (3)], т.е., при  $\sigma = 0^3$ . В присутствии избыточного количества инертного фонового электролита (т.е., при  $[\text{HA}] \ll [\text{CA}]$ ) и пренебрегая членом  $(\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i)_S$ , уравнение (18) может быть преобразовано в выражение:

$$-d\gamma = Q dE_{\text{H}} + (Q - \sigma) d\mu_{\text{H}^+}, \quad (19)$$

идентичное уравнению (11), которое было выведено с использованием подхода, предложенного Фрумкиным и Петрием. Таким образом, очевидно, что два подхода приводят к одному и тому же результату для описания адсорбции из раствора с избытком инертного (не адсорбирующегося) фонового электролита.

Следует также отметить, что Фрумкин и Петрий предполагали, что положение границы определяется условием:  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ . Парсонс и Деванатхан [14] использовали уравнение Гиббса–Дюгема:

$$\sum x_{\text{МА}} \mu_{\text{МА}} + x_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{L}} \mu_{\text{L}} = 0 \quad (20)$$

<sup>3</sup> Следует отметить, что отличие в физическом смысле величин  $\Gamma$ , которые входят в уравнения (1)–(4) и (9) и отвечают подходу Фрумкина и Петрия к описанию рассматриваемой границы раздела, от аналогично обозначенных величин в уравнении (18), которое следует из подхода, представленного исследователями группы Гуэла-Аликанте, базируется на использовании в уравнении Гиббса в качестве интенсивных параметров в первом случае химических потенциалов частиц, а во втором — электрохимических потенциалов. Вместе с тем, оба подхода приводят к корректному уравнению (11), которое описывает границу Pt-электрода как с растворами постоянной ионной силы, так и с избытком фонового электролита.

и преобразовали гиббсовские избытки в соответствующие относительные гиббсовские избытки, определяемые как:

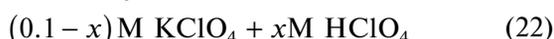
$$\Gamma_{M^+}(H_2O) = \Gamma_{M^+} - \frac{x_{MA}}{x_{H_2O}} \Gamma_{H_2O} \quad (21)$$

$$\text{и } \Gamma_L(H_2O) = \Gamma_L - \frac{x_L}{x_{H_2O}} \Gamma_{H_2O},$$

где  $x_{MA}$ ,  $x_{H_2O}$  и  $x_L$  – мольные доли электролита, воды и нейтральных молекул (L). Если  $\frac{x_{MA}}{x_{H_2O}}$  или

$\frac{x_L}{x_{H_2O}} \ll 1$ , то относительные гиббсовские избытки примерно равны гиббсовским избыткам.

Для исследования адсорбции водорода на Pt-электродах малой площади [9, 11] использовался термодинамический подход, применяемый для описания этого процесса из растворов с постоянной ионной силой [15, 16]. Смешанный электролит следующего состава:



рассматривался в работах [9, 11].

Уравнение электрокапиллярности для этого электролита приведено в [11]:

$$-d\gamma = -(\sigma/F)d\bar{\mu}_e^{Pt} + \Gamma_{H^+}d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_H d\mu_H + \Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}, \quad (23)$$

где  $\sigma$  – свободный заряд на металле. Следует отметить, что согласно Фрумкинским обозначениям величины  $\Gamma_{H^+}$  и  $\Gamma_H$  в уравнении (23) представляют собой величины  $A_{H^+}$  и  $A_H$ , соответственно. Образование адсорбированного атома водорода описывается уравнение (5). Из уравнений (5) и (23) получаем:

$$-d\gamma = Qd\phi_M + (\Gamma_{H^+} + \Gamma_H)d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{K^+}d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}, \quad (24)$$

где  $Q = \sigma - F\Gamma_H$  (что соответствует  $Q = \sigma - FA_H$  согласно Фрумкинским обозначениям). Далее, в растворе с постоянной ионной силой:

$$d\bar{\mu}_{K^+} = -\frac{x}{0.1 - x}d\bar{\mu}_{H^+}, \quad (25)$$

и, следовательно, уравнение (24) можно записать в следующем виде:

$$-d\gamma = Qd\phi_M + (\Gamma_{H^+} + \Gamma_H - \frac{x}{0.1 - x}\Gamma_{K^+})d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}. \quad (26)$$

Если принять, что справедливо предположение, сделанное Гурвицом [15] и Дуткиевичем и Парсонсом [16] о том, что гиббсовские избытки  $\Gamma_{K^+}$  и  $\Gamma_{H^+}$  присутствуют только в диффузной ча-

сти двойного электрического слоя, то можно получить следующие соотношения:

$$\frac{\Gamma_{H^+}}{\Gamma_{K^+}} = \frac{x}{0.1 - x} \text{ и } \Gamma_{K^+} = \frac{0.1 - x}{x}\Gamma_{H^+}. \quad (27)$$

И из уравнений (23) и (24) следует:

$$-d\gamma = -(Q/F)d\bar{\mu}_e^{Pt} + \Gamma_H d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{ClO_4^-}d\bar{\mu}_{ClO_4^-}. \quad (28)$$

После исключения электрохимических потенциалов получаем

$$-d\gamma = Qd\phi_M + \Gamma_H d\mu_{H^+} + \Gamma_H Fd\phi_S + \Gamma_{ClO_4^-}d\mu_{ClO_4^-} - \Gamma_{ClO_4^-}d\phi_S. \quad (29)$$

В растворах с постоянной ионной силой потенциал  $\phi_S$ , коэффициенты активности ионов и химический потенциал перхлорат-ионов являются постоянными величинами. Далее, изменение потенциала водородного электрода, измеренное относительно внешнего электрода сравнения, можно представить как

$$dE_H = d(\phi_M - \phi_S) = d\phi_M.$$

В итоге получаем, что уравнение электрокапиллярности для рассматриваемой системы можно записать в следующем виде:

$$-d\gamma = QdE_H + \Gamma_H d\mu_{H^+} = QdE_H + (Q - \sigma)d\mu_{H^+} = QdE_H + \Gamma_H RT \ln c_{H_3O^+}. \quad (30)$$

Из рассмотренного выше следует, что уравнение (30), выведенное для смешанного раствора электролита, совпадает с уравнением, полученным Фрумкиным и Петрием для изучения адсорбции водорода из раствора с избытком фонового электролита.

Уравнение (30) позволяет определить гиббсовский избыток атомов водорода (т.е., величину  $A_H$ , согласно Фрумкинским обозначениям), базируясь на данных о полном заряде, получаемых либо методом хронокулометрии [5, 6], либо путем интегрирования обратимых циклических вольтамперограмм [7–11]. Процедура определения относительного изменения поверхностной энергии включает интегрирование  $Q$ ,  $E$ -кривой от потенциала, при котором отсутствует адсорбция водорода ( $E_{\Gamma_H=0}$ ), до потенциала  $E$ , при котором водород находится в адсорбированном состоянии:

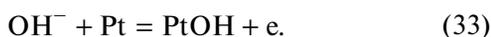
$$\Delta\gamma = \gamma(E) - \gamma(E_{\Gamma_H=0}) = - \int_{E_{\Gamma_H=0}}^E QdE. \quad (31)$$

Если относительное изменение поверхностной энергии определяется для серии растворов с различными значениями pH, тогда гиббсовские избытки адсорбированных атомов водорода (поверхностные концентрации  $A_H$ , следуя Фрумкинским обозначениям) могут быть определены диф-

ференцированием  $\Delta\gamma$  при постоянном электродном потенциале  $E$ :

$$\Gamma_{\text{H}} = - \left( \frac{d\Delta\gamma}{RTd \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right)_E. \quad (32)$$

Однако изменения рН влияют не только на адсорбцию водорода, но и на адсорбцию  $\text{OH}^-$ -ионов:



Рассматривая адсорбцию  $\text{OH}^-$ -ионов, уравнение электрокапиллярности может быть записано следующим образом [9]:

$$-d\gamma = QdE_{\text{H}} + (\Gamma_{\text{H}} - \Gamma_{\text{OH}^-})RTd \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (34)$$

В условиях, когда процессы адсорбции атомов водорода и  $\text{OH}^-$ -ионов достаточно хорошо разделены, как это имеет место на Pt(111)-электроде [9], гиббсовские избытки  $\Gamma_{\text{H}}$  и  $\Gamma_{\text{OH}^-}$  (т.е., соответствующие поверхностные концентрации по Фрумкину) могут быть определены.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нам удалось продемонстрировать, что термодинамические уравнения, использованные Фрумкиным и Петрием [1–4] для описания адсорбции водорода на платинированном Pt-электроде с большой площадью поверхности, и уравнения, которые позднее были использованы коллективом исследователей из университетов Гуэлфа и Аликанте [9, 11] при изучении адсорбции водорода на маленьких монокристаллических Pt-электродах, являются эквивалентными, если эксперименты проводятся в смешанных электролитах с постоянной ионной силой или в растворе с избытком инертного (специфически не адсорбирующегося) фонового электролита. Хотя различные величины измерялись в экспериментах при работе с платинированным Pt- и гладким монокристаллическим Pt-электродами, теоретические основы подходов к обработке получаемых данных были идентичными в обоих случаях. Фрумкин и Петрий измеряли гиббсовскую адсорбцию ионов водорода,  $\Gamma_{\text{H}^+}$ , как изменение концентрации кислоты, наблюдаемое в результате введения платинированного Pt-электрода в контакт с раствором при фиксированных потенциалах в области адсорбции водорода в условиях равновесия, и гиббсовская адсорбция атомарного водорода  $\Gamma_{\text{H}}$  определялась из так называемых кривых заряжения. Эксперименты, проводимые на гладком Pt-электроде в смешанных растворах с постоянной ионной силой, позволяли выделить

относительный гиббсовский избыток атомов водорода (т.е., поверхностную концентрацию  $A_{\text{H}}$ , согласно Фрумкинскому обозначению) из величины полного заряда на поверхности электрода. На наш взгляд, в будущем представляло бы интерес провести исследования в смешанных растворах с постоянной ионной силой, упомянутых последними, на платинированном Pt-электроде.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frumkin, A.N. and Petrii, O.A., Potentials of zero total and zero free charge on platinum group metals, *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, p. 347.
2. Frumkin, A., Balashova, N., and Kazarinov, V., Some Aspects of the Thermodynamics of the Platinum Hydrogen Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, p. 1011.
3. Frumkin, A., Petry, O., and Damaskin, B., The notion of the electrode charge and the Lippmann equation, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, vol. 27, p. 81.
4. Frumkin, A., Petrii, O., and Marvet, R., The dependence of the double-layer charge on the platinum hydrogen electrode surface upon potential, *J. Electroanal. Chem.*, 1966, vol. 12, p. 504.
5. Savich, W., Sun, S.-G., Lipkowski, J., and Wieckowski, A., Determination of the sum of Gibbs excesses of sulfate and bisulfate adsorbed on Pt(111) electrode surface using chronocoulometry and thermodynamic of the perfectly polarized electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 388, p. 233.
6. Li, N. and Lipkowski, J., Chronocoulometric studies of chloride adsorption at the Pt(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 491, p. 95.
7. Herrero, E., Mostany, J., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Thermodynamic studies of anion adsorption at the Pt(111) electrode surface in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 534, p. 79.
8. Mostany, J., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Thermodynamic Studies of Anion Adsorption at Stepped Platinum (*hkl*) Electrode Surfaces in Sulfuric Acid Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, p. 12787.
9. Mostany, J., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Determination of the Gibbs excess of H and OH adsorbed at a Pt(111) electrode surface using a thermodynamic method, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 558, p. 19.
10. Garcia, N., Clement, V., Feliu, J., and Lipkowski, J., Thermodynamic studies of chloride adsorption at the Pt(111) electrode surface from 0.1 M  $\text{HClO}_4$  solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 576, p. 33.
11. Garcia-Araez, N., Climent, V., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Determination of the Gibbs excess

- of H adsorbed at a Pt(111) electrode surface in the presence of co-adsorbed chloride, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 582, p. 76.
12. Garcia-Araez, N., Climent, V., Herrero, E., Feliu, J.M., and Lipkowski, J., Thermodynamic approach to the double layer capacity of a Pt(111) electrode in perchloric acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3787.
  13. Trasatti, S. and Parsons, R., Interphases in systems of conducting phases: Recommendations 1985 Super-sedes provisional version published 1983, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 205, p. 359.
  14. Parsons, R. and Devanathan, M.A.V., A general thermodynamic theory of the ideal polarized electrode, *Trans. Farad. Soc.*, 1953, vol. 49, p. 404.
  15. Hurwitz, H.D., Direct determination of the surface excess of specifically adsorbed ions on mercury, *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol. 10, p. 35.
  16. Dutkiewicz, E. and Parsons, R., The adsorption of iodide ion from aqueous KI + KF of constant ionic strength, *J. Electroanal. Chem.*, 1966, vol. 11, p. 100.

УДК 544.653.3:546.261

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ВЫТЕСНЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/КАРБИД (Mo<sub>2</sub>C, ZrC, NbC), ВЫСОКОАКТИВНЫХ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА<sup>1</sup>

© 2022 г. В. В. Кузнецов<sup>a, b, d, \*</sup>, Б. И. Подловченко<sup>c</sup>, К. В. Фролов<sup>a</sup>, М. А. Волков<sup>b</sup>, Д. А. Ханин<sup>d</sup><sup>a</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия<sup>c</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>d</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*e-mail: vitkuzn1@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Композитные материалы, содержащие наночастицы платины на поверхности карбидов Mo, Zr и Nb, были получены по бестоковой редокс-реакции между тетрахлоороплатинатом(II) калия и карбидом (фон – 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Наибольшее количество платины было осаждено при восстановлении тетрахлоороплатинат(II) карбидом молибдена Mo<sub>2</sub>C, а наименьшее – в реакции с ZrC. Полученные материалы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Удельная площадь поверхности осажденной платины составила 28 м<sup>2</sup>/г для Pt/Mo<sub>2</sub>C, 26 м<sup>2</sup>/г для Pt/ZrC и 10 м<sup>2</sup>/г для Pt/NbC при концентрации соли платины в растворе 0.05 М и времени осаждения 20 мин. Полученные материалы проявили высокую каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода в кислых растворах.

**Ключевые слова:** композитные материалы, карбиды, платина, бестоковое осаждение, реакция выделения водорода (РВВ)

**DOI:** 10.31857/S0424857022100097

### ВВЕДЕНИЕ

Электролитический способ получения водорода представляет несомненный интерес, поскольку он приводит к получению газа высокой чистоты [1], необходимого для работы низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов и других приложений [2, 3]. Однако в настоящее время применение электролиза для получения особо чистого водорода сдерживается высокими расходами электроэнергии на разложение воды [4]. По этой причине лишь около 4% получаемого в мире водорода было произведено электролитическим методом [5]. Снижение затрат энергии в процессе получения электролитического водорода – одна из основных задач водородной энергетики.

Наилучшим катализатором реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) является дорогая и дефицитная платина [6]. В настоящее

время можно отметить две тенденции снижения ее потребления: 1) применение неплатиновых катализаторов РВВ, представляющих собой сплавы металлов [7, 8], фосфиды [9, 10], сульфиды [11, 12], карбиды [13, 14], бориды [15] и т.д., каталитические свойства которых в РВВ достаточно высоки, 2) использование катализаторов, содержащих микроколичества платины. Отметим, что в 80-е годы прошлого столетия среди очень широкого круга направлений научных исследований О.А. Петрия видное место заняли работы по электрохимии карбидов [13].

В качестве носителя для наночастиц платины традиционно используются углеродные материалы [16, 17]. В настоящее время возник интерес к применению карбидов переходных металлов в качестве каталитически активных подложек для нанодисперсной платины [18, 19]. Для композитов карбид–микроколичества платины можно ожидать высокую каталитическую активность в РВВ в связи с подобием электронной структуры карбидов (в частности, плотности *d*-электронных состояний) электронной структуре платины

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

[20, 21]. Практический опыт использования композитных материалов, содержащих наночастицы платины и карбид молибдена, обобщен в [21]. В цитируемой работе отмечается высокая каталитическая активность таких электродов в практически важных реакциях: РВВ, электровосстановлении кислорода, электровосстановлении  $\text{CO}_2$  и др.

Для нанесения платины на поверхность карбидов обычно используется химическое восстановление соединений платины в растворе. В качестве восстановителя были применены, например, боргидрид натрия [22] и хлорид фениламония [23]. Допирование карбида молибдена лишь 2% платины привело к увеличению тока обмена водородной реакции в 40 раз: от  $1.1 \times 10^{-5}$  до  $4.4 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> [23]. В работе [24] было проведено бестоковое осаждение платины на поверхность композита  $\text{Mo}/\text{Mo}_2\text{C}$  в растворе гексахлороплатиновой кислоты. По мнению авторов, осаждение Pt произошло за счет реакции Mo с ионами  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Синтезированный в [24] материал Pt/ $\text{Mo}_2\text{C}$  проявил высокую каталитическую активность в отношении РВВ в щелочной среде.

Для включения нанокolicеств платиновых металлов в благородные металлы часто используется метод гальванического вытеснения [25, 26]. Представляло интерес исследовать возможность прямого вытеснения благородного металла, входящего в карбид, платиной в растворе ее соли в условиях отсутствия внешней поляризации.

Целью данной работы было оценить перспективность использования гальванического вытеснения для синтеза катализаторов РВВ, содержащих карбиды переходных металлов и наночастицы платины. В качестве представителей карбидов были выбраны  $\text{Mo}_2\text{C}$ , ZrC и NbC. Важное значение для материалов, используемых в качестве потенциальных носителей для катализаторов, имеет их электропроводность. Согласно литературным данным [27, 28], для использованных карбидов она достаточно велика и составляет, См см<sup>-1</sup>:  $1.02 \times 10^2$  для  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $2.32 \times 10^4$  для ZrC и  $2.52 \times 10^4$  для NbC.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методы исследования

#### Использованные реактивы и материалы

Исследуемые порошки карбидов были приобретены в компании Sky Spring Nanomaterials, чистота материала составляла выше 99.5%. Удельная поверхность карбидов была определена методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота и составила, м<sup>2</sup>/г: 2.4 для  $\text{Mo}_2\text{C}$ , 0.72 для ZrC и 0.79 для NbC. Таким об-

разом, исходные образцы карбидов не обладали высокой дисперсностью.

Для проведения гальванического вытеснения, как и в наших предыдущих работах [25, 26, 29–31], был использован тетрахлоороплатинат(II) калия  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Предпочтительность использования соединений Pt(II) для проведения окислительно-восстановительной реакции с карбидами вызвана их большей кинетической активностью по сравнению с солями Pt(IV) [32]. Кроме того, при проведении реакции с соединениями Pt(IV) возможно накопление соединений Pt(II) в растворе, что увеличивает нецелесообразный расход соли платины. Тетрахлоороплатинат(II) калия был получен при восстановлении  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  хлоридом гидразиния по методике, описанной в [33]. Полученное вещество не подвергали дополнительной очистке.

Для приготовления растворов использовали концентрированную серную кислоту марки “ос. ч.” и деионизированную воду (Milli-Q,  $R > 18.2$  МΩ см, ТОС < 3 ppb). Перед проведением экспериментов раствор деаэрировали пропусканием аргона (ос. ч.) в течение 30 мин.

#### Приготовление электродов-катализаторов

~0.5 г карбида диспергировали с 1 мл 5%-ного раствора Nafion® в этаноле. 2.5 мг полученной смеси равномерно наносили на поверхность предварительно подготовленного стеклоуглеродного электрода ( $S_{\text{геом}} = 0.25$  см<sup>2</sup>), после чего электрод сушили в течение суток. Средняя толщина нанесенного слоя катализатора была равна ~100 мкм. Электрод со слоем карбида приводили в контакт с предварительно деаэрированным раствором тетрахлоороплатината(II) калия в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $t = 60^\circ\text{C}$ ) при разомкнутой цепи. Концентрация  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  варьировалась в пределах  $5 \times 10^{-6}$ –0.05 М. Использование большого интервала концентраций тетрахлоороплатината(II) связано с поисковым характером работы. Для сокращения расхода платины важна информация о каталитических свойствах катализаторов, получаемых при низких концентрациях  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  в растворах для осаждения.

Нанесение платины проводили в стандартной трехэлектродной термостатируемой стеклянной ячейке. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно обратимого водородного электрода в растворе серной кислоты той же концентрации. В процессе нанесения платины фиксировали зависимость потенциала от времени при разомкнутой цепи (транзиенты бестокового потенциала). В работе, если нет иных указаний, значения потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (о. в. э.). Время осаждения платины ( $\tau_{\text{ос}}$ ) составляло 20 мин, если не оговорено иное.

*Определение дисперсности платины,  
химического состава поверхностных слоев,  
морфологии и структуры полученных материалов*

Количество осажденной платины определяли растворением полученного электродного материала в “царской водке” с последующим анализом раствора методом ICP–MS (Agilent 7800 ICP–MS, US). Электрохимически активную площадь поверхности платины определяли по заряду, затрачиваемому на десорбцию монослоя монооксида углерода [34, 35], который накапливали при потенциале 0.1 В в течение 10 мин при пропускании СО (ос. ч.) через 0.5 М раствор серной кислоты. Затем раствор 20 мин продували аргоном, после чего снимали анодную вольт–амперную кривую с линейной разверткой потенциала со скоростью  $v = 5$  мВ/с. Заряд, расходующийся на десорбцию монослоя монооксида углерода с  $1 \text{ см}^2$  электрохимически активной поверхности платины принимался равным 420 мкКл.

Морфологию полученных электродов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов FEI Tecnai G2 (Holland) и FEI Helios NanoLab 660 (Canada), оснащенных приставкой для проведения рентгеновского микроанализа. В работе также были получены карты распределения элементов по поверхности электрода.

Фазовый состав полученных систем был исследован на дифрактометре Bruker D8 Advance laboratory в геометрии Брэгга–Брентано с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Прибор был оснащен германиевым монохроматором и детектором LYNXEYE XE.

Химический состав поверхностных слоев электродов и степени окисления элементов в них были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При проведении исследований использовали спектрометр HB100 (Vacuum Generation, GB) с  $\text{AlK}_\alpha$ -излучением. Информация о химическом составе собиралась с участка поверхности электрода диаметром  $\sim 0.6$  мкм, аналитическая глубина – 2–3 нм.

*Определение каталитической активности электродов в PVB*

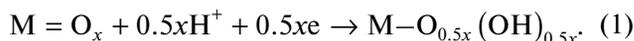
Каталитическая активность композитных электродов, полученных осаждением платины на поверхность карбидов в условиях разомкнутой цепи, определяли в деаэрированном 0.5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . Медленные (1 мВ/с) потенциодинамические поляризационные кривые были записаны от равновесного потенциала водородной реакции при линейной развертке потенциала в катодную сторону.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Электрохимическая характеристика карбидов*

Окислительно-восстановительные реакции карбидов с тетрахлоороплатинат(II)-ионами при комнатной температуре протекают медленно, что затрудняет осаждение платины на их поверхность в условиях разомкнутой цепи. При комнатной температуре поверхность карбидов покрыта слоем оксидов и, по этой причине, запассивирована [36]. На циклических вольтамперограммах изученных карбидов, записанных при комнатной температуре, отсутствуют пики, соответствующие окислительно-восстановительным переходам (рис. 1).

Катодные токи, фиксируемые на циклических вольтамперограммах при  $E < 0.2$  В, связаны с интеркаляцией водорода в слой оксидов на поверхности карбидов и реакцией, описываемой уравнением [37]

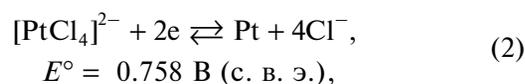


Протекание этой реакции для карбида титана было доказано в [36] методом рамановской спектроскопии.

При повышении температуры поверхность карбида активируется, что делает возможным осаждение платины на его поверхность. Особенно заметна активация поверхности карбида в случае карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  (рис. 2а). На циклических вольтамперограммах, записанных в нагревом до  $60^\circ\text{C}$  растворе, фиксируется пик окисления поверхности карбида в области потенциалов 0.4–0.6 В. Этот окислительно-восстановительный переход свидетельствует о возможности осаждения платины на карбид в условиях отсутствия внешней поляризации. Заряд, соответствующий окислению поверхности  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$ -электрода, уменьшается от цикла к циклу, что соответствует формированию оксидного слоя на поверхности электрода. Аналогичным образом происходит активация поверхности карбидов и в случае  $\text{ZrC}$  и  $\text{NbC}$ , однако заряды, соответствующие окислению их поверхности, в этом случае ниже, чем для карбида молибдена. Это позволяет предположить меньшую активность карбидов циркония и ниобия в процессе осаждения платины.

*Нанесение платины на поверхность карбидов*

Высокое положительное значение стандартного электродного потенциала полуреакции [38]



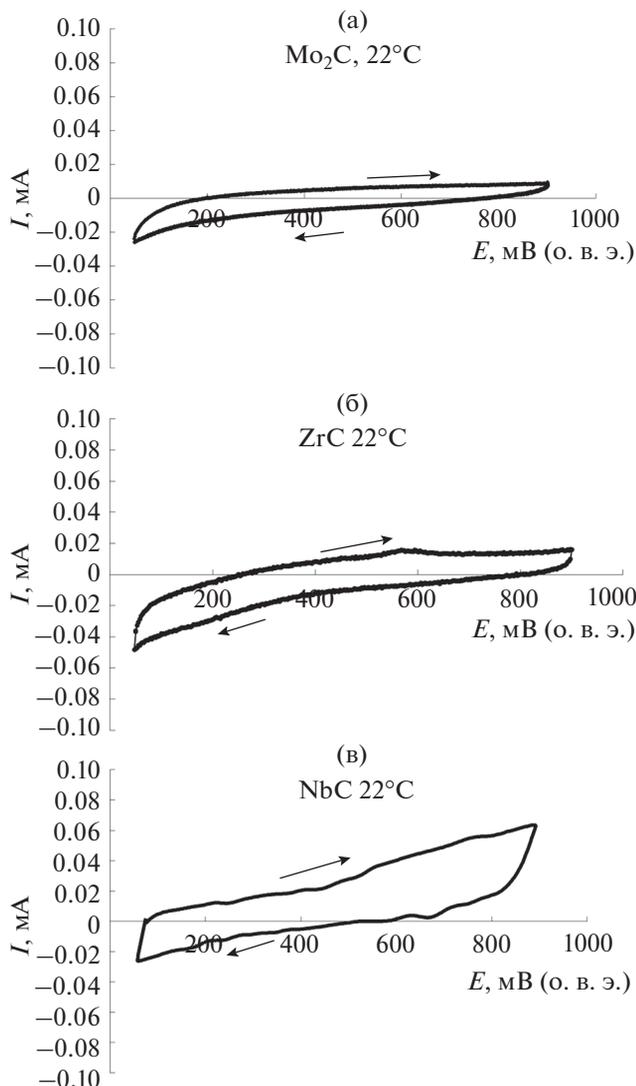
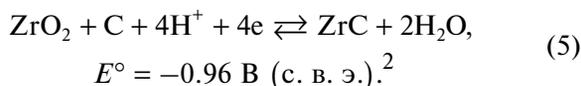
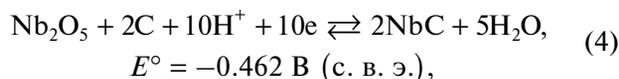
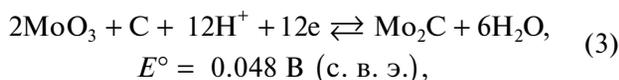


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CU}$  (а),  $\text{ZrC}/\text{CU}$  (б) и  $\text{NbC}/\text{CU}$  (в) электродов в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $t = 22^\circ\text{C}$ .  $\nu = 5 \text{ мВ/с}$ .

делает термодинамически возможным осаждение платины за счет окисления поверхности карбидов рассматриваемых металлов:



В реальных условиях равновесный потенциал редокс-пары  $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}$  должен быть существен-

<sup>2</sup> Электродные потенциалы полуреакций (4) и (5) рассчитаны по стандартным энергиям Гиббса образования веществ, приведенным в [39].

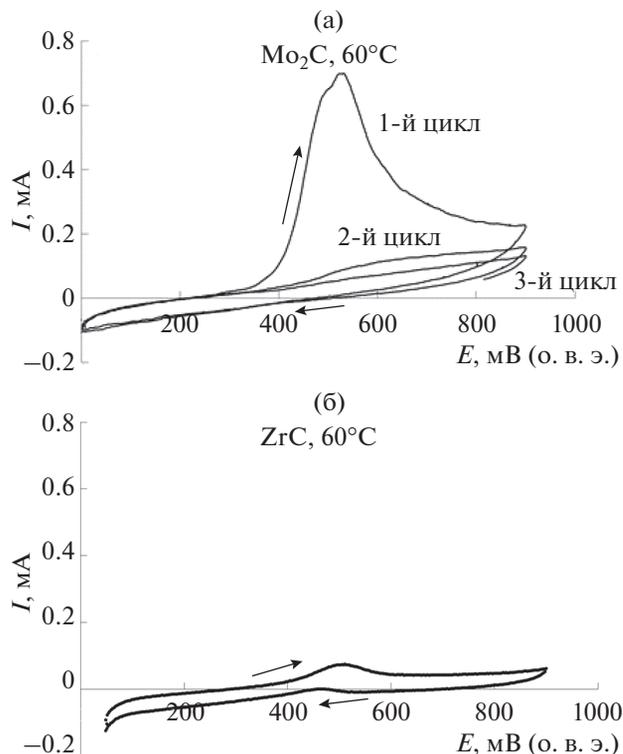
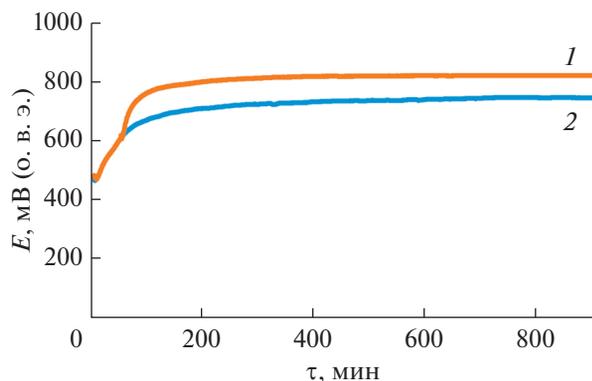


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CU}$  (а) и  $\text{ZrC}/\text{CU}$  (б) электродов в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $t = 60^\circ\text{C}$ .  $\nu = 5 \text{ мВ/с}$ .

но выше стандартного по той причине, что активность хлорид-ионов в растворе, применявшемся для осаждения платины, очень мала.

При комнатной температуре реакция между тетрахлоороплатинат(II) ионами и карбидами практически не протекает: платина не обнаруживается даже после их длительной (2 ч) выдержки в растворах, содержащих  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Повышение температуры раствора позволило осуществить осаждение платины по редокс-реакции в условиях разомкнутой цепи. При приведении электрода с нанесенным слоем карбида в контакт с раствором, содержащим соль платины(II), происходит рост его потенциала (на рис. 3 в качестве примера представлены транзисты бестокового потенциала для карбида молибдена), что свидетельствует об окислении поверхности карбида, сопровождающемся осаждением платины (фиксируется визуально). Результаты химического анализа как электрода, так и раствора после нанесения платины свидетельствуют о продолжающемся во времени осаждении платины, сопровождающемся переходом металлов, входящих в состав карбидов, в раствор (табл. 1).

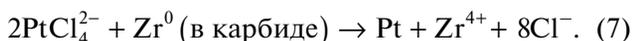
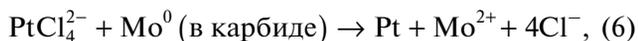
Наибольшее количество платины может быть осаждено на поверхность карбида молибдена, в то время как на поверхность карбида циркония осаждаются лишь микроколичества платины. Как в



**Рис. 3.** Транзиенты бестокового потенциала при осаждении платины на поверхность  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CU}$ -электрода. Концентрация соли  $\text{Pt(II)}$  в растворе, М: 1 – 0.05, 2 – 0.001. Температура раствора  $60^\circ\text{C}$ .

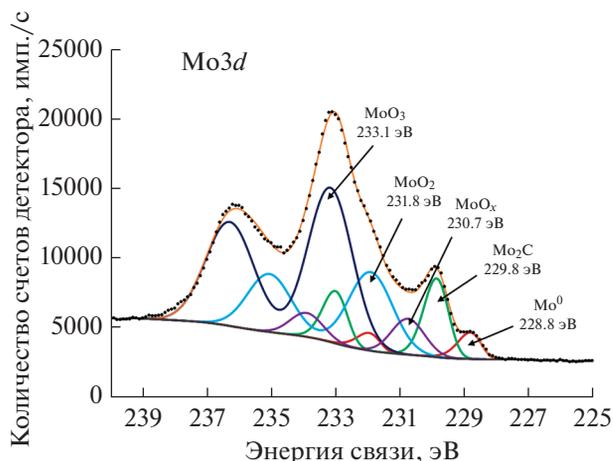
случае нанесения платины на поверхность  $\text{Mo}_2\text{C}$ , так и в случае ее осаждения на карбид циркония восстановление соединений  $\text{Pt(II)}$  до металлического состояния сопровождается переходом соединений молибдена и циркония в раствор.

Сопоставление количеств выделившейся платины с количествами молибдена и циркония, перешедшими в раствор, позволяет записать формальные уравнения процессов вытеснения следующим образом:



Таким образом, основным восстановителем соли платины выступает металл, присутствующий в форме карбида. Исследование рассматриваемых карбидов методом РФЭС показало, что в их поверхностных слоях в достаточном количестве присутствуют атомы металла в нулевой степени окисления (на рис. 4 в качестве примера приведен спектр РФЭС карбида молибдена). Согласно [40], РФЭС-спектр  $\text{ZrC}$  ( $\text{Zr } 3d$ ) показывает присутствие в карбиде в основном  $\text{Zr}^0$ . Есть основания полагать, что в работе [24] при контакте соли платины с композитом  $\text{Mo}/\text{Mo}_2\text{C}$  имело место не только замещение  $\text{Mo}$ , но и его частичное вытеснение платиной из  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

В случае осаждения платины на поверхность карбида ниобия соединения  $\text{Nb}$  также появляются в растворе, но в очень малых количествах по сравнению с количеством выделившейся платины (табл. 1). Следует полагать, что при осаждении платины по окислительно-восстановительной реакции с карбидом ниобия на его поверхности образуются нерастворимые оксиды, а соединения  $\text{Nb}$  переходят в раствор в небольшой степени (табл. 1). Согласно литературным данным, растворимость  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\lg[\text{Nb}] \approx -8.5$  при  $\text{pH } 0$ ,  $T =$



**Рис. 4.** Спектр РФЭС  $\text{Mo } 3d$  высокого разрешения поверхности  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CU}$ -электрода до контакта с раствором, содержащим тетрахлоороплатинат(II)-ионы.

$= 298 \text{ K}$  [41]) более чем на 2 порядка меньше растворимости  $\text{ZrO}_2$  ( $\lg[\text{Zr}] \approx -6$ ,  $\text{pH } 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$  [42]).

#### *Морфология поверхности модифицированных платиной карбидов, форма и дисперсность осажденной платины*

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) во всех случаях платина образует частицы, расположенные на поверхности карбидов достаточно далеко друг от друга (рис. 5). Размер платиновых частиц, согласно данным СЭМ, равен от  $\sim 40$  до  $\sim 150$  нм в случае осаждения платины на карбид молибдена, от  $\sim 20$  до  $\sim 100$  нм в случае их нанесения на карбид циркония.

Карты распределения элементов по поверхности образца, полученные на электронном микроскопе FEI Helios NanoLab 660 (Canada) (не приводятся), подтвердили, что относительно маленькие частицы платины достаточно равномерно распределены по поверхности больших агломератов карбидов.

В процессе гальванического вытеснения во всех случаях происходит восстановление платины до нулевой степени окисления, что подтверждается данными РФЭС (рис. 6).

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) рефлексы платины фиксируются на дифрактограммах всех полученных композитов (рис. 7). Отсутствие рефлексов платины для композита  $\text{Pt}/\text{ZrC}$ , очевидно, связано с ее малым содержанием в составе полученного материала (табл. 1).

Существенное уширение рефлексов на дифрактограммах вызвано малым размером частиц платины. Количественная оценка размера обла-

**Таблица 1.** Количества осажденной платины и Mo, Zr и Nb, перешедших в раствор при взаимодействии  $x$   $K_2PtCl_4$  +  $0.5$  М  $H_2SO_4$  и карбидов при  $60^\circ C$ 

Нанесение платины на поверхность карбида молибдена						
$\tau_{oc}$ , мин	$m(Pt)$ , мг	$n(Pt)$ , ммоль	$m(Mo)$ , мг	$n(Mo)$ , ммоль	Содержание Pt, мас. %	Масса платины на $1\text{ см}^2$ поверхности электрода, мг
$c(Pt(II)) = 0.05$ М						
5	0.07	0.36	$0.037 \pm 0.011$	0.39	0.014	0.28
20	1.01	5.18	$0.47 \pm 0.070$	4.88	0.20	4.04
30	1.50	7.69	$0.64 \pm 0.096$	6.66	0.30	6.0
$c(Pt(II)) = 0.01$ М						
20	0.29	1.51	–	–	0.058	1.16
$c(Pt(II)) = 0.001$ М						
20	0.06	0.32	–	–	0.012	0.24
$c(Pt(II)) = 10^{-4}$ М						
20	$\sim 0.01$	$\sim 0.05$	–	–	$\sim 2 \times 10^{-3}$	$\sim 0.04$
Нанесение платины на поверхность карбида циркония ( $\tau_{oc} = 20$ мин)						
$c(Pt(II))$ , М	$m(Pt)$ , мкг	$n(Pt)$ , мкмоль	$m(Zr)$ , мкг	$n(Zr)$ , мкмоль	Содержание Pt, мас. %	Масса платины на $1\text{ см}^2$ поверхности электрода, мкг
0.05	4.4	0.022	$1.1 \pm 0.2$	0.012	$8.8 \times 10^{-4}$	17.6
0.01	2.8	0.014	–	–	$5.6 \times 10^{-4}$	11.2
0.001	$\sim 0.5$	$\sim 0.025$	–	–	$\sim 1 \times 10^{-4}$	$\sim 2.0$
Нанесение платины на поверхность карбида ниобия ( $\tau_{oc} = 20$ мин)						
$c(Pt(II))$ , М	$m(Pt)$ , мкг	$n(Pt)$ , мкмоль	$m(Nb)$ , мкг	$n(Nb)$ , мкмоль	Содержание Pt, мас. %	Масса платины на $1\text{ см}^2$ поверхности электрода, мкг
0.05	113	0.579	$0.5 \pm 0.1$	0.005	0.023	452
0.01	39	0.200	–	–	$7.8 \times 10^{-3}$	156
0.001	7.7	0.039	–	–	$1.5 \times 10^{-3}$	30.8

сти когерентного рассеяния (ОКР) платиновых наночастиц для композитов Pt/Mo<sub>2</sub>C и Pt/NbC была проведена по уравнению Шеррера. Для расчета использовали рефлекс Pt (200). Согласно полученным результатам, средний размер платиновых частиц составил  $\sim 11$  нм для композита Pt/Mo<sub>2</sub>C и  $\sim 24$  нм для композита Pt/NbC. Полученные значения удовлетворительно согласуются со средними размерами частиц платины, определенными по данным об их удельной поверхности (табл. 2, см. ниже). С другой стороны, размеры платиновых кластеров, определенные по данным СЭМ, существенно выше. По-видимому, это свя-

зано с коалесценцией наночастиц платины в процессе ее осаждения.

Удельная поверхность платины и средний размер частиц в предположении их сферической формы были рассчитаны на основе данных о массе выделившейся платины и истинной площади поверхности, определенной по десорбции CO (рис. 8), и приведены в табл. 2.

Средний размер платиновых частиц, фиксируемых на изображениях СЭМ, значительно выше по сравнению с рассчитанными по удельной поверхности платины. По-видимому, в процессе осаждения происходит коалесценция малых частиц платины.

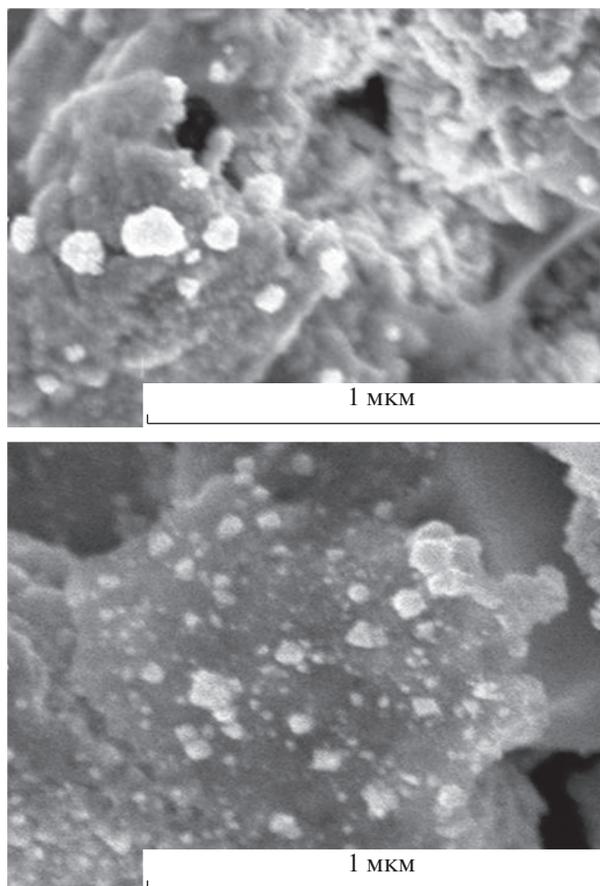


Рис. 5. Изображение поверхностей Pt/Mo<sub>2</sub>C (вверху) и Pt/ZrC (внизу) электродов (подложка – СУ), полученных методом гальванического вытеснения.

#### Каталитическая активность композитов в РВВ

Каталитическая активность карбидов молибдена, циркония и ниобия в реакции электрохимического выделения водорода невелика (кривые 1 на рис. 9), однако нанесение даже небольших количеств платины приводит к увеличению тока обмена водородной реакции на несколько порядков [23], а следовательно, к снижению перенапряже-

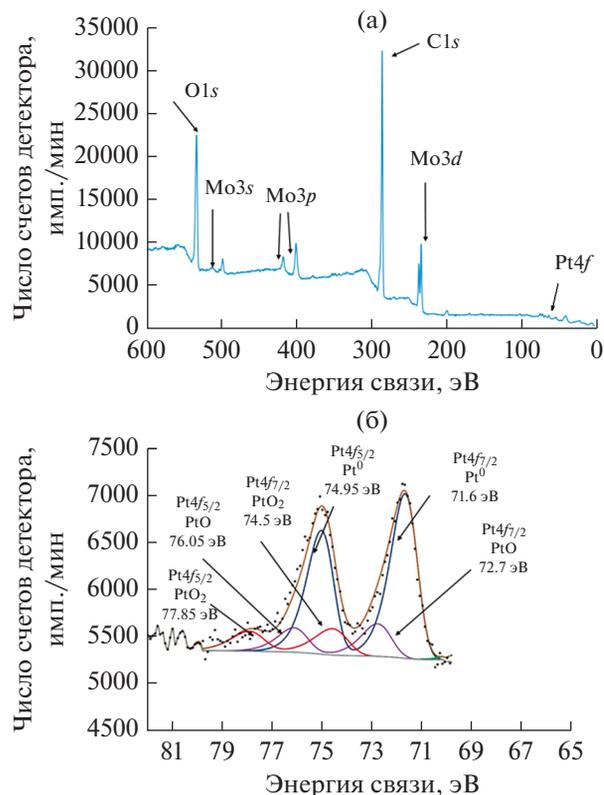


Рис. 6. Спектры РФЭС на поверхности композита Pt/Mo<sub>2</sub>C, полученного гальваническим вытеснением: обзорный (а), Pt 4f (б).

ния РВВ (кривые 2–5, рис. 8). В случае использования метода гальванического вытеснения даже контакт с раствором, содержащим  $5 \times 10^{-6}$  М K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, в течение 20 мин приводит к снижению перенапряжения РВВ на 200–400 мВ. Каталитическая активность карбида молибдена, модифицированного платиной из раствора, содержащего  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  тетрахлоуплатината(II) калия, нормированная на массу платины, приближается к активности коммерческого Pt/C-катализатора, содержащего 20 мас. % платины (рис. 9).

Таблица 2. Удельная поверхность платины и средний размер платиновых частиц в полученных композитах

Композит	$c(K_2PtCl_4)$ , М	$S_{уд}(Pt)$ , м <sup>2</sup> /г	$d(Pt)$ , нм (из удельной поверхности Pt по десорбции СО)	$d(Pt)$ , нм (из данных рентгеновской дифрактометрии)	Размер платиновых кластеров по данным СЭМ, нм
Mo <sub>2</sub> C	0.05	28.0	10	11	40–150
	0.01	10.2	27.4	—	—
	0.001	7.7	36	—	—
ZrC	0.05	26.4	10.6	—	20–100
NbC	0.05	9.8	28	24	20–150

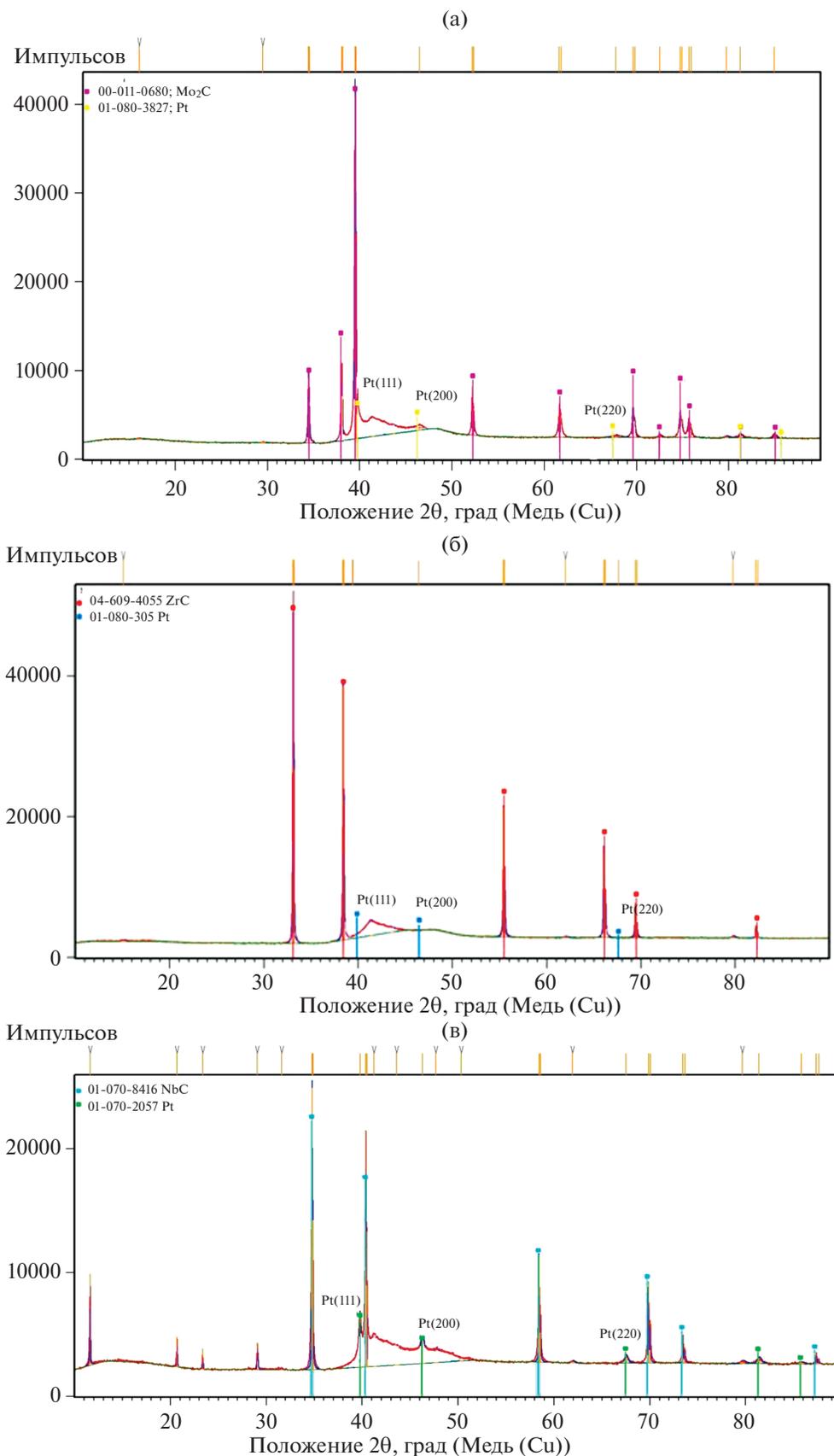
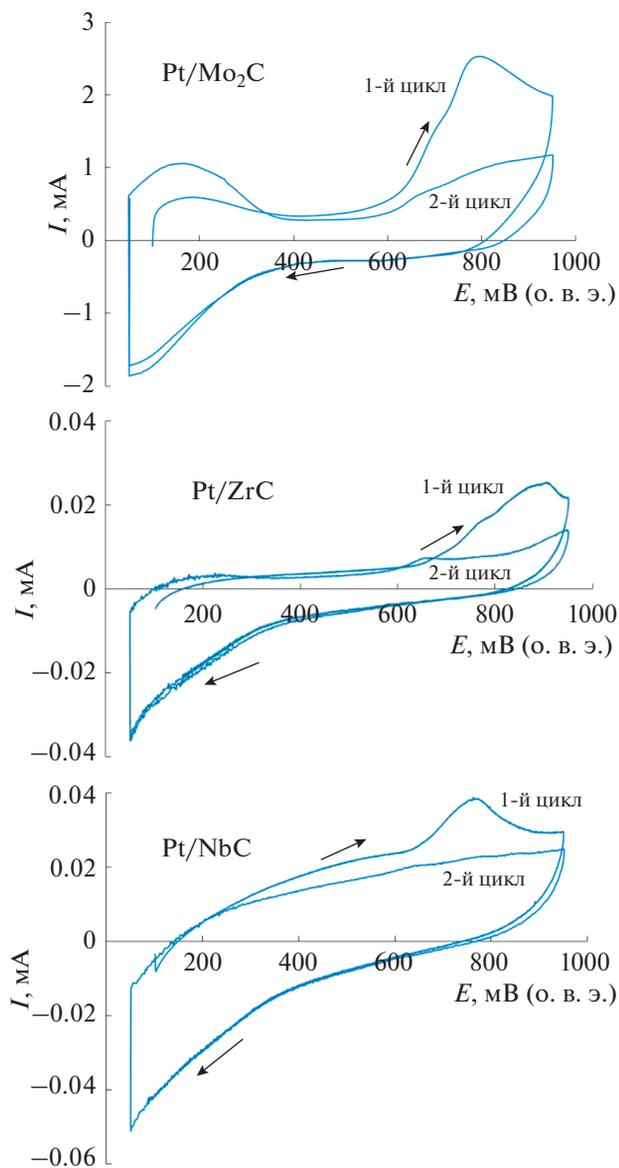


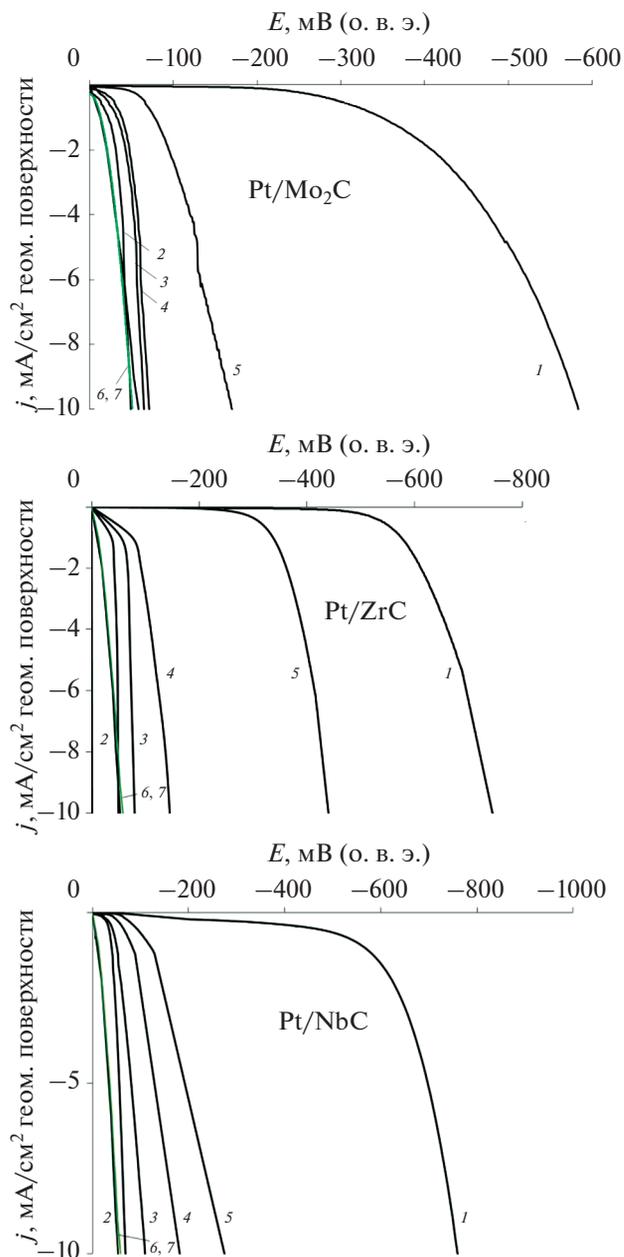
Рис. 7. Дифрактограммы композитов Pt/Mo<sub>2</sub>C (а), Pt/ZrC (б) и Pt/NbC (в). CuK<sub>α</sub>-излучение.



**Рис. 8.** Десорбция моно слоя CO с поверхности полученных композитных материалов. Платина нанесена из раствора, содержащего 0.05 М  $K_2PtCl_4$  в 0.5 М  $H_2SO_4$ .  $v = 5$  мВ/с.

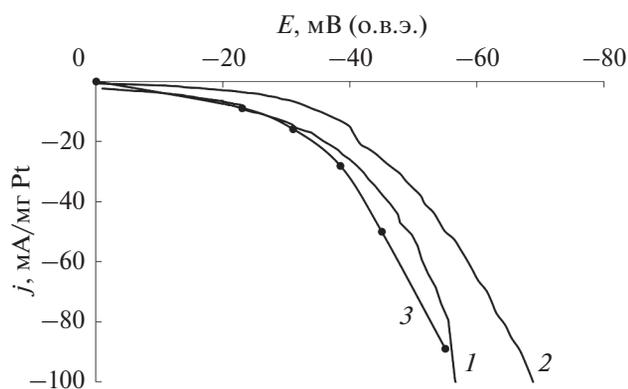
Меньшая общая активность синтезированных катализаторов Pt/ZrC и Pt/NbC по сравнению с Pt/Mo<sub>2</sub>C (рис. 9) в основном обусловлена осаждением в существенно меньших количествах платины на этих карбидах при использованных условиях проведения редокс-реакции. Так, например, сопоставление удельной массовой активности платины в Pt/NbC (оценка по кривой 2 рис. 10) с удельной активностью Pt в Pt/Mo<sub>2</sub>C (кривая 2 на рис. 9) при 70 мВ дает ~65 и ~100 мА/г соответственно, т.е. показывает сравнительно небольшое различие.

Оптимизируя условия синтеза, очевидно, можно приблизить активность карбидов, модифици-



**Рис. 9.** Потенциодинамические ( $v = 1$  мВ/с) поляризационные кривые выделения водорода в 0.5 М  $H_2SO_4$  на Pt/Mo<sub>2</sub>C-, Pt/ZrC- и Pt/NbC-электродах. Кривые 1 относятся к немодифицированным карбидам. Платина осаждена в отсутствие внешней поляризации из раствора, содержащего, М: 2 – 0.01, 3 – 0.001, 4 –  $10^{-4}$ , 5 –  $5 \times 10^{-6}$   $K_2PtCl_4$  при  $t = 60^\circ C$  в течение 20 мин. 6, 7 – литературные данные для Pt/C из [43, 44].

рованных платиной методом гальванического вытеснения, к активности Pt/C. Дальнейший поиск в этом направлении, безусловно, представляет интерес как для снижения загрузок платины, так и для получения новых каталитически активных систем.



**Рис. 10.** Потенциодинамические ( $v = 1$  мВ/с) поляризационные кривые выделения водорода на Pt/Mo<sub>2</sub>C-катализаторе, нормализованные на массу платины. Концентрация K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> в растворе для нанесения платины, М: 1 – 0.01, 2 – 0.001. 3 – литературные данные для Pt/C из [43].

## ВЫВОДЫ

1. На примере Mo<sub>2</sub>C, ZrC и NbC впервые показана возможность прямого бестокового вытеснения переходного металла из карбида платиной в растворе ее соли.

2. При гальваническом вытеснении металлов из карбидов при их контакте с раствором тетра-хлорплатината(II) формируются наночастицы платины, достаточно равномерно распределенные по поверхности карбида.

3. Осаждение платины происходит за счет окислительно-восстановительной реакции между карбидом переходного металла и тетра-хлорплатинат(II)-ионами. Источником электронов для восстановления платины служат атомы металла в нулевой степени окисления, входящие в состав карбидов.

4. Из исследованных карбидов Mo<sub>2</sub>C проявил наиболее высокую активность в реакции с тетра-хлорплатинатом(II).

5. Синтезированные композиты показали высокую активность в РВВ при малых нагрузках Pt.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Naimi, Y. and Antar, A., *Hydrogen generation by water electrolysis, in Advances in hydrogen Generation Technologies*, Eyvaz, M., Ed., IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76814>
- Багоцкий, В.С., Осетрова, Н.В., Скундин, А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С.1027. [Bagotzky, V.S., Ose-

trova, N.V., and Skundin, A.M., Fuel Cells: State-of-the-Art and Major Scientific and Engineering Problems, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 919.]

- Cornaglia, L.M. and Lombardo, E.A., Pure hydrogen production for low temperature fuel cells, *Catal. Lett.*, 2018, vol. 148, p. 1015.
- Архангельский, И.В., Добровольский, Ю.А., Смирнова, Т.Н., Саввин, С.Н., Лысков, Н.В., Дунаев, А.В., Рогачева, А.Е., Авдеев, В.В. Низкотемпературные топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной: теоретические основы, материалы и конструкции. М., 2007. 84 с.
- Sources for hydrogen. International energy agency. Technology roadmap – Hydrogen and fuel cells*, Hoeven, M. van der, Ed, 2015.
- Trasatti, S., *Electrochemical theory. Hydrogen evolution, in Reference module in chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Reedijk, J., Eds., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2009, p. 41.
- Jeremiasse, A., Bergsma, J., Kleijn, M., Saakes, M., Buisman, C., Stuart, M.C., and Hamelers, H.V.M., Performance of metal alloys as hydrogen evolution reaction catalysts in a microbial electrolysis cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2011, vol. 36, p. 10482.
- Kuznetsov, V.V., Gamburg, Yu. D., Zhulikov, V.V., Krutskikh, V.M., Filatova, E.A., Trigub, A.L., and Belyakova, O.A., Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 354, article no. 136610.
- Feng, L., Vrabel, H., Bensimon, M., and Hu, X., Easily-prepared dinickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 5917.
- Lva, Y. and Wang, X., Nonprecious metal phosphides as catalysts for hydrogen evolution, oxygen reduction and evolution reactions, *Catalysis Sci – Technol.*, 2017, vol. 7, p. 3676.
- Benck, J.D., Hellstern, Th.R, Kibsgaard, J., Chakthranont, P., and Jaramillo, Th.F., Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials, *ACS Catal.*, 2014, vol. 4, p. 3957.
- Heift, D., Iron sulfide materials, catalysts for electrochemical hydrogen evolution, *Inorganics*, 2019, vol. 7, p. 75.
- Tsirlina, G.A. and Petrii, O.A., Hydrogen evolution on smooth stoichiometric tungsten and chromium carbides, *Electrochim. Acta*, 1987, vol. 32, p. 649.
- Zhang, H., Yang, X., Zhang, H., Ma, J., Huang, Zh., Li, J., and Wang, Y., Transition-Metal Carbides as Hydrogen Evolution Reduction Electrocatalysts: Synthetic Methods and Optimization Strategies, *Chem.Eur. J.*, 2021, vol. 27, p. 5074.
- Lee, E. and Fokwa, B.P.T., Nonprecious Metal Borides: Emerging Electrocatalysts for Hydrogen Production, *Acc. Chem. Res.*, 2022, vol. 55, p. 56.
- Devadas, B., Hydrogen evolution reaction efficiency by low loading of platinum nanoparticles protected by dendrimers on carbon materials, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 72, p. 135.
- Ji, Zh., Perez-Page, M., Chen J., Rodriguez, R.G., Cai, R., Haigh, S.J., and Holmes, S.M., A structured catalyst support combining electrochemically exfoliat-

- ed graphene oxide and carbon black for enhanced performance and durability in low-temperature hydrogen fuel cells, *Energy*, 2021, vol. 226, article no. 120318.
18. Michalsky, R., Zhang, Y.-L., and Peterson, A.A., Trends in the hydrogen evolution. Activity of metal carbide catalysts, *ACS Catal.*, 2014, vol. 4, p. 1274.
  19. Zhang, H., Yang, X., Zhang, H., Ma, J., Huang, Zh., Li, J., and Wang, Y., Transition-Metal carbides as hydrogen evolution reaction electrocatalysts: synthetic methods and optimization strategies, *Chem. Eur. J.*, 2021, vol. 27, p. 5074.
  20. Gao, Q., Zhang, W., Shi, Zh., Yang, L., and Tang, Y., Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1802880.
  21. Li, Y., Yin, Z., Liu, X., Cui, M., Chen, S., and Ma, T., Current progress of molybdenum carbide-based materials for electrocatalysis: potential electrocatalysts with diverse applications, *Mater. Today Chem.*, 2021, vol. 19, article no. 100411.
  22. Bayati, M., Liu, X., Abellan, P., Pockock, D., Dixon, M., and Scott, K., Synergistic coupling of a molybdenum carbide nanosphere with Pt nanoparticles for enhanced ammonia electro-oxidation activity in alkaline media, *Appl. Energy Materials*, 2020, vol. 3, p. 843.
  23. Chen, M., Ma, Y., Zhou, Y., Liu, Ch., Qin, Y., Fang, Y., Guan, G., Li, X., Zhang, Zh., and Wang, T., Influence of transition metal on the hydrogen evolution reaction over nano-molybdenum-carbide catalyst, *Catalysts*, 2018, vol. 8, p. 294.
  24. Liu, Z., Li, J., Xue, Sh., Zhou, Sh., Qu, K., Li, Y., and Cai, W., Pt/Mo<sub>2</sub>C heteronanosheets for superior hydrogen evolution reaction, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 47, p. 317.
  25. Подловченко, Б.И., Гладышева, Т.Д., Филатов, А.Н., Яшина, Л.В. Особенности формирования Pt(Cu)/C-катализатора гальваническим вытеснением меди в растворах H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 192. [Podlovchenko, B.I., Gladysheva, T.D., Filatov, A.Yu. and Yashina, L.V., Peculiarities of the Pt(Cu)/C Catalyst Formation by Galvanic Displacement of Copper in H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 173.]
  26. Podlovchenko, B.I., Krivchenko, V.A., Maksimov, Yu.M., Gladysheva, T.D., Yashina, L.V., Evlashin, S.A., and Pilevsky, A.A., Specific Features of the Formation of Pt(Cu) Catalysts by Galvanic Displacement with Carbon Nanowalls used as Support, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 76, p. 137.
  27. Allison, C. and Modin, F.A., Optical and electrical properties of niobium carbide, *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 35, p. 2573.
  28. Ihsan, M., Wang, H., Majid, S., Yang, J., Kennedy, Sh.J., Guo, Z., and Liu, H.K., MoO<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C/C spheres as anode materials for lithium ion batteries, *Carbon*, 2016, vol. 96, p. 1200.
  29. Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Batalov, R.S., and Filatova, E.A., nRu·mPt·(H<sub>x</sub>-<sub>3n</sub>-<sub>2m</sub>MoO<sub>3</sub>) composite prepared by surface redox reaction as a highly active electrocatalyst for carbon monoxide and methanol oxidation, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 300, p. 274.
  30. Podlovchenko, B.I., Kuznetsov, V.V., and Batalov, R.S., Palladium catalyst modified with molybdenum bronze as a possible alternative to platinum in the methanol oxidation reaction, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, p. 589.
  31. Кузнецов, В.В., Баталов, Р.С., Подловченко, Б.И. Композиты nPd<sup>0</sup>(H<sub>x</sub>-<sub>2n</sub>MoO<sub>3</sub>) как катализаторы электроокисления метанола и муравьиной кислоты. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 463. [Kuznetsov, V.V., Batalov, R.S., and Podlovchenko, B.I., nPd<sup>0</sup>(H<sub>x</sub>-<sub>2n</sub>MoO<sub>3</sub>) composites as catalysts of methanol and formic acid electrooxidation, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 408.]
  32. Hall, M.D., Daly, H.L., Zhang, J.Z., Zhang, M., Alderden, R.A., Pursche, D., Foranc, G.J., and Hambley, T.W., Quantitative measurement of the reduction of platinum(IV) complexes using X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES), *Metallomics*, 2012, vol. 4, p. 568.
  33. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1814.
  34. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure and Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, p. 711.
  35. Łukaszewski, M., Soszko, M., and Czerwiński, A., Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes – an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 4442.
  36. Wyvrat, B.M., Gaudet, J.R., and Thompson, L.T., Effects of passivation on synthesis, structure and composition of molybdenum carbide supported platinum water-gas shift catalysts, *J. Catal.*, 2015, vol. 330, p. 280.
  37. Li, J., Wang, H., and Xiao, X., Intercalation in two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) toward electrochemical capacitor and beyond, *Energy & Environment Mater.*, 2020, vol. 3, p. 306.
  38. Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J., *Standard potentials in aqueous solution (1<sup>st</sup> ed.)*. Routledge. 1985, 848 p.
  39. Термические константы веществ. Справочник, под ред. В.П. Глушко. Выпуск VII М.: ВИННИТИ, 1974. Ч. I. Таблицы принятых значений. 341 с.
  40. Greczynski, G., Primetzhofer, D., and Hultman, L., Reference binding energies of transition metal carbides by core-level X-ray photoelectron spectroscopy free from Ar<sup>+</sup> etching artefacts, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 436, p. 102.
  41. Peiffert, C., Nguyen-Trung, C., Palmer, D.A., Laval, J.P., and Giffaut, E., Solubility of β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the hydrolysis of niobium(V) in aqueous solution as a function of temperature and ionic strength, *J. Solution Chem.*, 2010, vol. 39, p. 197.
  42. Kobayashi, T., Sasaki, T., Takagi, I., and Moriyama, H., Solubility of Zirconium(IV) Hydrated Oxides, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2007, vol. 44, p. 90.
  43. Davodi, F., Cilpa-Karhu, G., Sainio, J., Tavakkoli, M., Jiang, H., Mühlhausen, E., Marzun, G., Gökce, B., Laasonen, K., and Kallio, T., Designing of low Pt electrocatalyst through immobilization on metal@C support for efficient hydrogen evolution reaction in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 896, article no. 115076.
  44. Chen, W.-F., Iyer, Sh., Iyer, Shw., Sasaki, K., Wang, Ch.-H., Zhu, Y., Muckerman, J.T., and Fujita, E., Biomass-derived electrocatalytic composites for hydrogen evolution, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 1818.

УДК 544.653+[541.64:577.113.7]

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНКИ ПОЛИАНИЛИН–ДНК ПО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМУ ОТКЛИКУ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2022 г. Т. Н. Куликова<sup>а</sup>, А. Н. Иванов<sup>а</sup>, Г. А. Евтюгин<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

\*e-mail: gevtugyn@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 12.04.2022 г.

В работе изучен анодный вольтамперометрический отклик полианилина, полученного электрополимеризацией анилина из раствора 3.7 М серной кислоты в присутствии двух образцов ДНК, отличающихся источником и молекулярной массой. Электрополимеризацию осуществляли в режиме циклической вольтамперометрии с варьированием количества циклов развертки потенциала и концентраций образцов ДНК. Данные вольтамперометрического отклика полианилина, полученные в режиме вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в анодную область, были проанализированы с использованием теоретической модели, учитывающей емкостные токи, электрохимически обратимые фарадеевские токи и взаимодействие между редокс-центрами полианилина. Анализ полученных данных показал существенное нелинейное влияние количества циклов полимеризации, концентрации и природы использованных образцов ДНК на энергии взаимодействия между редокс-центрами полианилина.

**Ключевые слова:** электрополимеризация, полианилин, ДНК, вольтамперометрия, модель взаимодействия редокс-центров полимера

DOI: 10.31857/S0424857022100073

### ВВЕДЕНИЕ

Сочетание полианилина (ПАНИ) и ДНК успешно используют в составе чувствительных электрохимических сенсоров и биосенсоров. Так, применение ПАНИ, полученного путем электрополимеризации анилина в шавелевой кислоте в присутствии нативной ДНК, позволило создать сенсор для определения интеркаляторов ДНК антрациклинового ряда [1]. В сходном сенсоре для определения доксорубина на основе электрохимических параметров слоя ПАНИ–ДНК предложено проводить обновление слоя ДНК, что позволило осуществлять многократное определение аналита [2]. Включение ДНК между двумя слоями электрополимеризованного ПАНИ в сенсоре с импедиметрической регистрацией сигнала снизило предел обнаружения доксорубина до 0.6 пМ [3]. В указанных биосенсорах ПАНИ служил одновременно сигналообразующим компонентом и матрицей для физической иммобилизации ДНК, основанной на нековалентном связывании

нативной ДНК благодаря электростатическим взаимодействиям между отрицательно заряженными фосфатными группами остова ДНК и положительно заряженными цепями ПАНИ. Аналогичные взаимодействия использовали для экстракции ДНК из водных растворов с помощью магнитных частиц, покрытых ПАНИ [4].

Одноцепочечные молекулы ДНК агрегируют с ПАНИ благодаря  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействиям между нуклеиновыми основаниями и ПАНИ [5]. При гибридизации одноцепочечной ДНК, расположенной на поверхности ПАНИ, с комплементарной последовательностью происходит десорбция продукта гибридизации. При этом меняются свойства ПАНИ, в частности его реакция с флуоресцентным красителем [6, 7]. Агрегация ДНК может быть также осуществлена с использованием мостиковых ионов металлов и производного ПАНИ, несущего сульфатные группы [8]. Сорбция биомолекул на поверхности ПАНИ может быть использована для разделения и выделения однонитевых и двунитевых молекул ДНК из сложных биологических матриц [9]. Детальное изучение процессов сорбции ДНК на поверхности ПАНИ методами спектрально-корреляцион-

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

ной интерферометрии и хроматографии с использованием спин-колонок было проведено в работах [10, 11].

Образование комплексов ДНК–ПАНИ меняет как конформацию биополимера [12], так и свойства ПАНИ. Это нашло применение в формировании наноструктурных материалов, содержащих оба компонента [13–16]. В них ДНК пространственно ориентирует полимерные цепи ПАНИ, одновременно допируя их. Последний процесс увеличивает верхнюю границу рН проявления электропроводности полимера.

Для характеристики комплексов ДНК–ПАНИ используют большой набор физико-химических методов анализа, среди которых можно выделить спектрофотометрию в видимой и УФ-области света, ИК-фурье-спектроскопию, спектроскопию кругового дихроизма, атомно-силовую микроскопию [17], МАЛДИ масс-спектрометрию и сканирующую электронную микроскопию [18]. Благодаря электрохимической активности ПАНИ эффективными методами анализа комплексов ДНК–ПАНИ являются спектроскопия электрохимического импеданса [19] и циклическая вольтамперометрия [20]. Последний является наиболее доступным. Анализ данных, полученных этим методом, дает важную информацию о свойствах полимера и характере воздействий на него различных факторов.

Ранее была предложена теоретическая модель электрохимического окисления пленки ПАНИ, которая может быть использована для анализа вольтамперограмм и получения информации о параметрах продукта электрополимеризации [21]. Это было продемонстрировано на примере вольтамперометрической оценки старения ПАНИ [22, 23], изучения влияния на него рН [24] и природы анионов [25], а также при изучении природы электрической проводимости и емкости ПАНИ [26, 27].

В данной работе указанный подход расширен для описания влияния концентрации и природы ДНК в растворе при электрополимеризации анилина на термодинамические характеристики образующегося ПАНИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДНК с низкой молекулярной массой из молок лосося (ДНК1, “Sigma”, США, Cat. No. 31149, средняя молекулярная масса 4.6 кДа) и ДНК из молок рыбы (ДНК2, “Sigma”, США, Cat. No. 74782, молекулярная масса 40–1000 кДа). Остальные реактивы имели квалификацию “х. ч.”

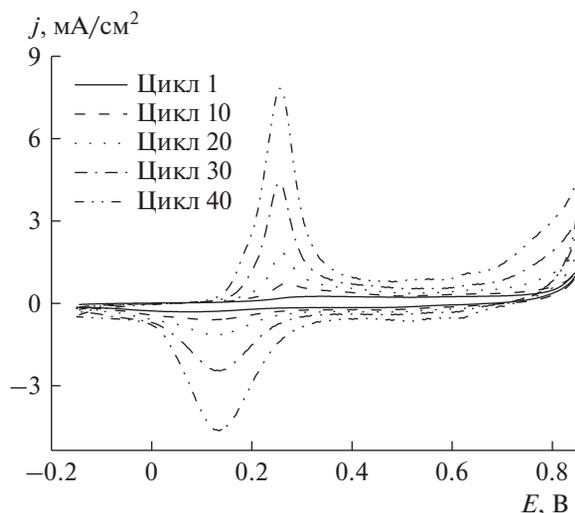
Вольтамперометрические измерения проводили в нетермостатированной ячейке объемом 5 мл при комнатной температуре. Вольтамперо-

граммы регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с модулем линейной развертки потенциала SCAN250 и программным обеспечением NOVA 1.11 (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды). В качестве рабочих были использованы стеклоуглеродные электроды (СУЭ), представляющие собой стержни из стеклоуглерода СУ 2000 (НИИГрафит, г. Москва) длиной 20 мм и площадью поперечного сечения 2.8 мм<sup>2</sup>, вставленные в изолирующие трубки из политетрафторэтилена. Электрический контакт обеспечивали токосъемником из нержавеющей стали, присоединенным к стеклоуглеродному стержню с противоположной от рабочей поверхности стороны посредством электропроводящего клея на основе эпоксидной смолы и углеродной сажи. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl/3 М KCl) (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды). Вспомогательным электродом служил платиновый стержень диаметром 2 мм.

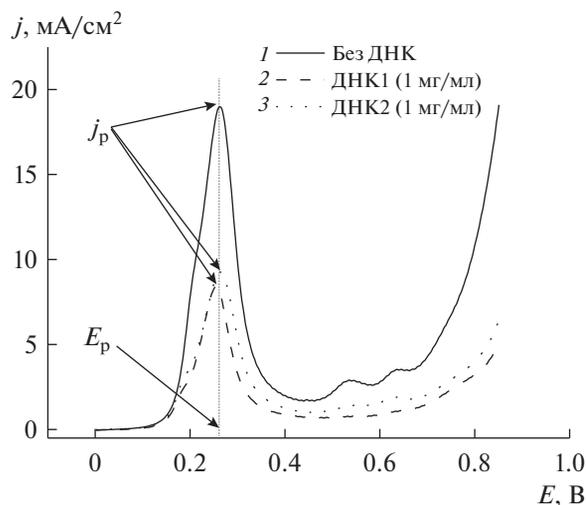
Непосредственно перед использованием СУЭ механически полировали порошком оксида алюминия и промывали этиловым спиртом и дистиллированной водой. После этого проводили электрохимическую очистку электрода в 0.2 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> путем 10-кратного циклирования потенциала в интервале от –0.2 до 1.0 В со скоростью сканирования 0.1 В/с.

ПАНИ на поверхности СУЭ получали при комнатной температуре в режиме многократного циклирования потенциала в диапазоне от –0.15 до 0.85 В со скоростью сканирования 0.1 В/с в водном растворе, содержащем 0.5 М анилина, 3.7 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и требуемую концентрацию ДНК. Следует отметить, что в растворе с такой концентрацией кислоты молекулы ДНК частично подвергаются процессу апуринизации, в результате которого в реакционной смеси при полимеризации анилина могут находиться поврежденные молекулы ДНК [28]. Пример вольтамперограмм, регистрируемых в процессе электрополимеризации анилина, представлен на рис. 1. После электрополимеризации электрод извлекали из реакционной смеси при разомкнутой цепи, промывали 3.7 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и помещали в ячейку с 3.7 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для вольтамперометрической характеристики ПАНИ.

Вольтамперометрическую характеристику электрополимеризованного ПАНИ проводили в режиме линейной развертки потенциала от 0 до 0.85 В со скоростью развертки 0.1 В/с в 3.7 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при этом перед началом регистрации вольтамперограммы электрод выдерживали при потенциале 0 В в течение 5 с. На полученной вольтамперограмме определяли ток ( $j_p$ ) и потенциал пика ( $E_p$ ) окисления ПАНИ. Пример регистрируемых вольтамперограмм представлен на



**Рис. 1.** Пример вольтамперограмм, регистрируемых в процессе электрополимеризации 0.5 М раствора анилина в 3.7 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащем 1 мг/мл ДНК1. Приведены вольтамперограммы, зарегистрированные на 1, 10, 20-м и 40-м цикле развертки потенциала.



**Рис. 2.** Пример вольтамперограмм, регистрируемых с электрополимеризованным ПАНИ в 3.7 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Количество циклов электрополимеризации 40: 1 – в растворе без ДНК, 2 – в растворе с ДНК1 1 мг/мл, 3 – в растворе с ДНК2 1 мг/мл.

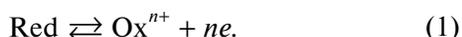
рис. 2. Зависимость количества электричества, затраченного при окислении ПАНИ, от потенциала электрода вычисляли интегрированием зависимости плотности тока от потенциала в интервале от 0 до 0.85 В.

и являющегося функцией от потенциала электрода  $E$ , может быть представлено в виде суммы емкостного заряда  $Q_C$  пленки ПАНИ и заряда  $Q_F$ , соответствующего фарадеевскому току при переносе заряда от полимера на электрод:

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Влияние ДНК на электрохимическую полимеризацию анилина было охарактеризовано с помощью формального представления электрохимического окисления ПАНИ, описанного в [21]. Для этого по экспериментальным данным, полученным в обратимом электрохимическом окислении пленок ПАНИ, строили математическую модель, описывающую взаимодействия между редокс-центрами ПАНИ с учетом емкостной и фарадеевской составляющей тока на вольтамперограмме.

**Теоретическая модель электрохимического окисления пленки ПАНИ.** Процесс с участием пленки ПАНИ на поверхности электрода может быть представлен в общем виде:



Перенос заряда внутри пленки сопровождается встречным потоком ионов для сохранения общей электронейтральности полимерного слоя. Для упрощения анализа было сделано допущение, что указанные процессы достаточно быстры и состояние полимера при каждом значении потенциала электрода можно считать равновесным. Полное количество электричества  $Q_T$ , затрачиваемого при электрохимическом окислении ПАНИ

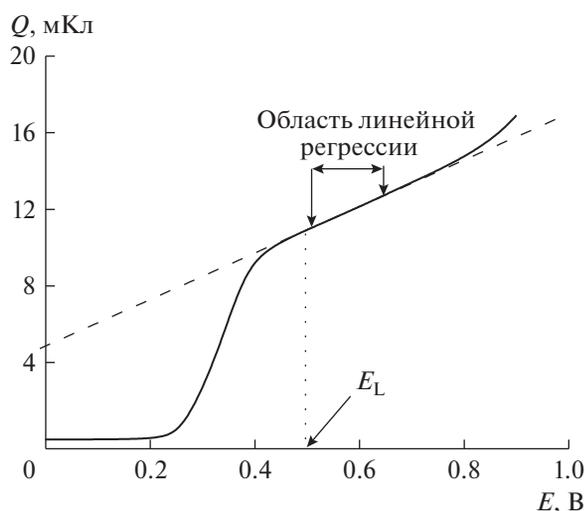
$$Q_T(E) = Q_C(E) + Q_F(E). \tag{2}$$

Предполагается, что интегральная электрическая емкость пленки полимера пропорциональна фарадеевскому заряду, возникающему в процессе окисления ПАНИ, и определяется произведением  $aQ_F$ , где  $a$  – коэффициент пропорциональности, который является характеристикой конкретной пленки ПАНИ.

Когда ПАНИ полностью переходит в окисленную форму при больших потенциалах ( $E > E_L$ ), фарадеевский ток стремится к 0. В этом случае регистрируемый ток определяется только емкостной составляющей. При этом  $Q_F$  перестает меняться, достигая асимптотического значения  $Q^0$ , являющегося максимальным количеством электричества фарадеевского процесса, затраченного на окисление всех редокс-центров ПАНИ.

Таким образом, произведение  $aQ^0$  служит характеристикой конкретной пленки ПАНИ, является константой и не зависит от приложенного потенциала и скорости развертки. Выполняя математические преобразования, представленные в [21], можно получить уравнение (3), в котором  $E_z$  – потенциал нулевого заряда полимера:

$$Q_T(E > E_L) = Q^0(1 - aE_z) + aQ^0E. \tag{3}$$



**Рис. 3.** Пример зависимости измеренного количества электричества при окислении ПАНИ от приложенного потенциала; пунктиром также представлена прямая, полученная линейной регрессией в указанной области зависимости с использованием метода наименьших квадратов.  $E_L$  – потенциал, при котором фарадеевский ток становится равным 0.

При достаточно больших потенциалах ( $E > E_L$ ) зависимость  $Q_T$  от  $E$  приобретает линейный вид (рис. 3). В области линейности зависимости методом наименьших квадратов строится линейная регрессия, параметры которой являются коэффициентами прямой, определяемой уравнением (3). Тангенс угла наклона этой прямой представляет собой значение  $aQ^0$ , а пересечение с осью ординат ( $E = 0$ ) позволяет получить значение  $Q^0(1 - aE_z)$ , частное которых дает значение  $(E_z - a^{-1})$ .

Таким образом, для каждого образца пленки ПАНИ, полученного с определенной комбинацией концентрации ДНК и количества циклов полимеризации анилина, был зарегистрирован вольтамперометрический отклик ПАНИ, представленный в виде исходной вольтамперограммы (рис. 2) и в ее интегральном виде (рис. 3), по которым определялись значения параметров  $j_p$ ,  $E_p$ ,  $aQ^0$ ,  $(E_z - a^{-1})$ , используемые в дальнейших расчетах. Следует отметить, что ни одно из значений параметров ( $a$ ,  $Q^0$ ) не может быть получено из данных вольтамперограмм по отдельности.

**Вольтамперометрический отклик при наличии взаимодействий между редокс-центрами ПАНИ.** Пусть полимерная пленка содержит  $N_{\text{Red}}$  восстановленных и  $N_{\text{Ox}}$  окисленных редокс-центров, сумма которых  $N = N_{\text{Red}} + N_{\text{Ox}}$  является постоянной величиной. Взаимный переход указанных центров происходит в соответствии с уравнением (1), представленным выше. Предполагается, что каждый из редокс-центров может взаимодействовать с

определенным числом соседних редокс-центров полимера, равным  $c_{\text{neighb}}$ . При рассмотрении взаимодействий попарно соседних центров можно выделить три типа: когда взаимодействует пара окисленных центров со средней энергией  $\epsilon_{\text{OO}}$ , взаимодействует пара восстановленных центров со средней энергией  $\epsilon_{\text{RR}}$  и взаимодействуют окисленный и восстановленный центры со средней энергией  $\epsilon_{\text{RO}}$ .

Используя метод самосогласованного поля [21], можно получить уравнения (4)–(8), в которых:  $\xi_R$  и  $\xi_O$  – безразмерные параметры взаимодействий,  $N_{\text{Av}}$  – число Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея,  $T$  – абсолютная температура,  $x_p$  – доля окисленных центров при потенциале пика,  $E^0$  – стандартный редокс-потенциал ПАНИ.

$$\xi_R = -\frac{c_{\text{neighb}} N_{\text{Av}} (\epsilon_{\text{RR}} - \epsilon_{\text{RO}})}{RT} \quad (4)$$

$$\xi_O = -\frac{c_{\text{neighb}} N_{\text{Av}} (\epsilon_{\text{OO}} - \epsilon_{\text{RO}})}{RT}, \quad (5)$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} [(\xi_R + \xi_O)x_p - \xi_R] - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1 - x_p}{x_p} \right), \quad (6)$$

$$\frac{j_p}{avQ^0} = \frac{nF (E_p - E_z + a^{-1})(1 - x_p)x_p}{RT [1 - (\xi_R + \xi_O)(1 - x_p)x_p]} + x_p, \quad (7)$$

$$x_p = \frac{1}{2} + \frac{RT [1 - (\xi_R + \xi_O)(1 - x_p)x_p]^2}{nF (E_p - E_z + a^{-1})}. \quad (8)$$

Используя численные методы решения системы нелинейных уравнений (7) и (8) при  $T = 298$  К,  $n = 2$ , с начальным приближением  $x_p = 0.5$  и остальными параметрами, определенными по экспериментальным данным, можно получить значения  $x_p$  и  $(\xi_O + \xi_R)$ . Получив значение  $(\xi_R + \xi_O)$  и используя уравнение (6) при  $E_0 = 0.225$  В [21], рассчитываются отдельные значения  $\xi_R$  и  $\xi_O$ .

**Определение параметров вольтамперометрического отклика окисления ПАНИ.** По линейному участку зависимости количества электричества, затраченного на окисление ПАНИ, от потенциала электрода (см. рис. 3), методом наименьших квадратов получали параметры прямой, из которых рассчитывали  $aQ^0$  и  $(E_z - a^{-1})$  для каждой пленки ПАНИ.

Полученные параметры были использованы для решения системы нелинейных уравнений (7) и (8) в программном комплексе для статистических вычислений R версии 3.6.2. Решение системы уравнений позволяет получить значения  $x_p$  и  $(\xi_R + \xi_O)$ , а решение уравнения (6) – отдельные значения  $\xi_R$  и  $\xi_O$ . В частности, представляют собой интерес показатели  $(\xi_R - \xi_O)$  и  $(\xi_R + \xi_O)$ . Раз-

**Таблица 1.** Характеристики обобщенных аддитивных моделей зависимостей  $x_p$ ,  $\xi_R$ ,  $\xi_O$ ,  $(\xi_R - \xi_O)$ ,  $(\xi_R + \xi_O)$  от количества циклов полимеризации и концентрации ДНК

Модель		Эффективное число степеней свободы ( $p$ – уровень значимости)		Доля объясненной вариативности данных, %
		$f1(N_{cycl})$	$f2(C_{ДНК})$	
ДНК	$E_p$	2.78 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	1.88 ( $1.9 \times 10^{-5}$ )	66.8
ДНК	$x_p$	1.96 ( $8.8 \times 10^{-11}$ )	1.74 ( $7.4 \times 10^{-7}$ )	43.3
ДНК1	$\xi_R$	2.94 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	2.38 ( $4.8 \times 10^{-7}$ )	85.5
	$\xi_O$	2.79 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	2.54 ( $6.2 \times 10^{-6}$ )	84.8
	$(\xi_R - \xi_O)$	2.80 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	2.70 ( $8.8 \times 10^{-9}$ )	84.8
	$(\xi_R + \xi_O)$	2.91 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	1.38 ( $1.7 \times 10^{-4}$ )	85.2
ДНК2	$\xi_R$	2.86 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	1.00 ( $1.3 \times 10^{-7}$ )	81.1
	$\xi_O$	2.88 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	1.00 (0.96)	88.2
	$(\xi_R - \xi_O)$	2.73 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	1.00 ( $7.3 \times 10^{-5}$ )	78.3
	$(\xi_R + \xi_O)$	2.93 ( $<2 \times 10^{-16}$ )	1.00 ( $3.6 \times 10^{-5}$ )	89.1

ность  $(\xi_R - \xi_O)$  в соответствии с уравнениями (4) и (5) прямо пропорциональна разности  $\epsilon_{OO}$  и  $\epsilon_{RR}$  ( $(\xi_R - \xi_O) \sim (\epsilon_{OO} - \epsilon_{RR})$ ), что позволяет оценить влияние внешних факторов на изменение свободной энергии Гельмгольца окисленной и восстановленной формы ПАНИ. Сумма  $(\xi_R + \xi_O)$  пропорциональна результату выражения  $(2\epsilon_{RO} - \epsilon_{OO} - \epsilon_{RR})$ , что при отрицательных значениях  $(\xi_R + \xi_O)$  подразумевает  $(\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} > 2\epsilon_{RO})$ . Уменьшение этой суммы говорит, что при частично окисленном полимере и фиксированной степени окисления равновесие между существованием системы пар структурных элементов “восстановленный–окисленный”, а также эквивалентной системы, состоящей из пар “восстановленный–восстановленный” и “окисленный–окисленный”, смещается в сторону системы с элементами “восстановленный–окисленный”.

**Влияние концентрации и типа ДНК на термодинамические параметры ПАНИ.** Полимеризацию ПАНИ проводили в отсутствие ДНК, а также в присутствии образцов ДНК1 и ДНК2 с концентрациями 0.2, 0.5 и 1.0 мг/мл. Параметры взаимодействия редокс-центров ПАНИ были определены для 10, 20, 30-го и 40-го цикла полимеризации. Для получения статистически значимых результатов в одних и тех же условиях эксперимент повторяли с использованием различных электродов от 3 до 6 раз.

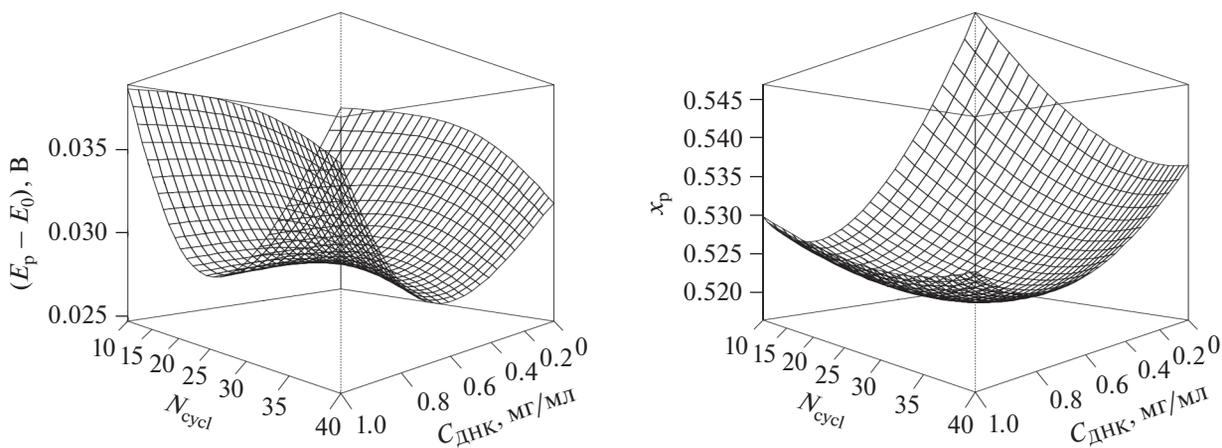
Для оценки влияния числа циклов полимеризации и концентрации ДНК в растворе на  $\xi_R$ ,  $\xi_O$ ,  $(\xi_R - \xi_O)$  и  $(\xi_R + \xi_O)$  для двух образцов ДНК были построены обобщенные аддитивные модели (GAM), представляющие собой модели регрессии с нелинейным преобразованием исходных

признаков [29]. Модели строили в программном комплексе R версии 3.6.2 с использованием пакета mgcv версии 1.8-31. Модели имели вид (9):

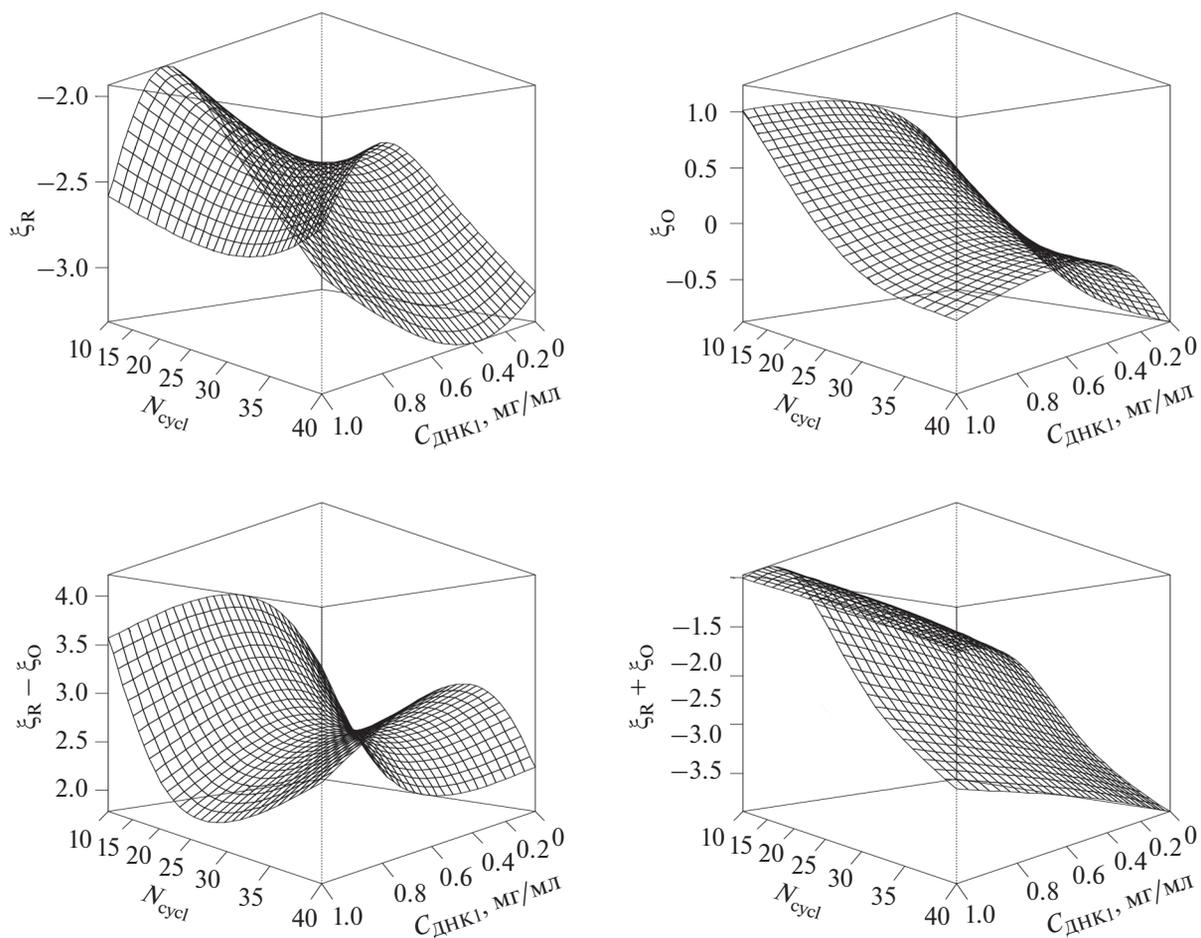
$$y = b + f1(N_{cycl}) + f2(C_{ДНК}) + e, \quad (9)$$

где  $y$  – один из параметров  $E_p$ ,  $x_p$ ,  $\xi_R$ ,  $\xi_O$ ,  $(\xi_R - \xi_O)$ ,  $(\xi_R + \xi_O)$ ,  $N_{cycl}$  – число циклов полимеризации,  $C_{ДНК}$  – концентрация ДНК (моль/л) в растворе при полимеризации,  $b$  – свободный член,  $e$  – член, содержащий случайные ошибки, не учитываемые моделью (остатки),  $f1$  и  $f2$  – нелинейные гладкие сплайн-функции (thin plate regression splines).

В табл. 1 приведены характеристики полученных моделей. Влияние источника ДНК на параметры  $E_p$  и  $x_p$  является статистически незначимым, поэтому моделирование данных параметров осуществлялось по обобщенным данным для ДНК1 и ДНК2. Для остальных параметров в случае ДНК1 во всех полученных моделях как число циклов полимеризации, так и концентрация ДНК1 являются значимыми факторами, при этом функции соответствующих зависимостей нелинейны (эффективное число степеней свободы больше единицы). При использовании ДНК2 число циклов полимеризации также остается значимым фактором, а его функции зависимости моделируемых параметров нелинейны. Для концентрации ДНК2 все зависимости носят линейный характер (число степеней свободы равно 1). Следует отметить, что уровень значимости параметра концентрации ДНК2 для  $\xi_O$  равен 0.96, что свидетельствует об отсутствии зависимости между концентрацией ДНК2 и  $\xi_O$ .



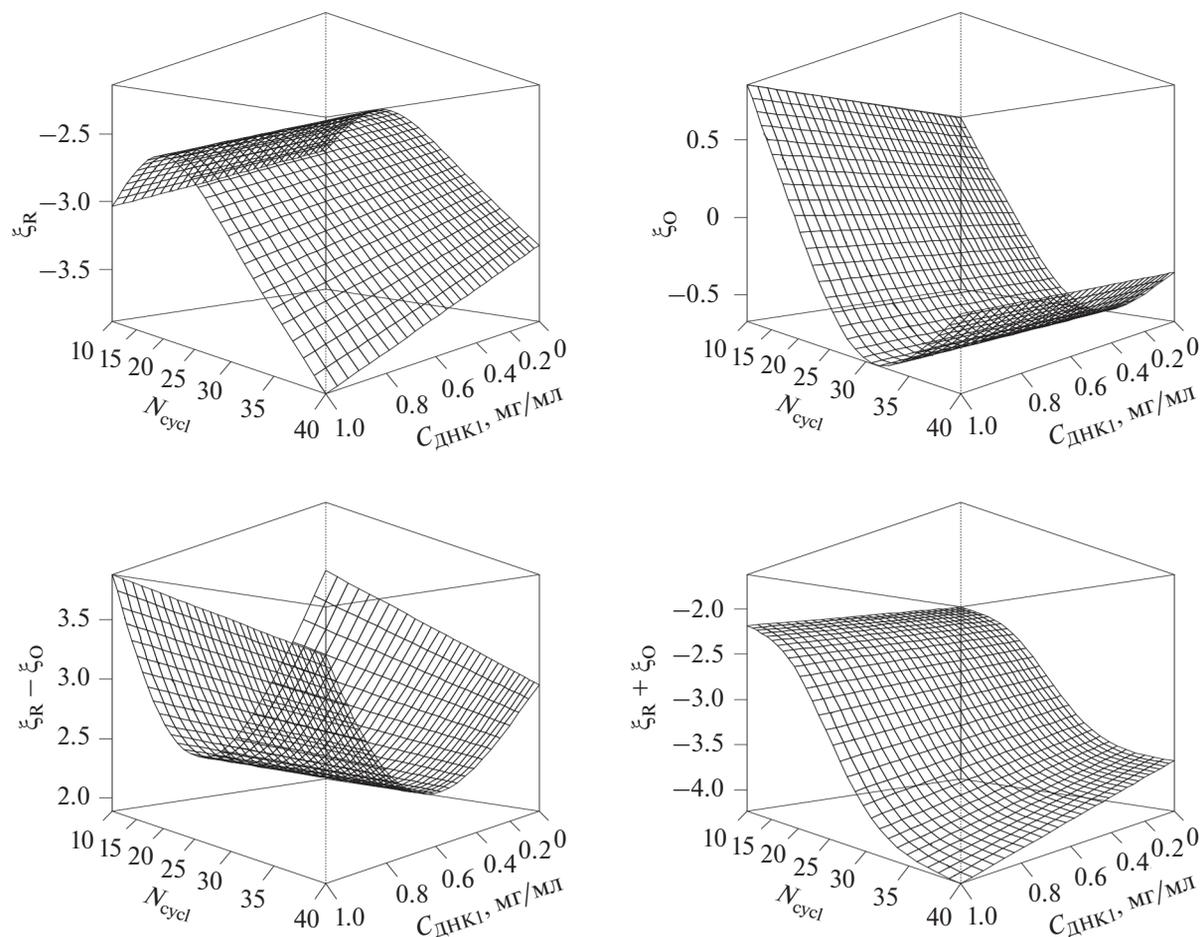
**Рис. 4.** Графическое представление моделей зависимости  $(E_p - E_0)$  и  $x_p$  от количества циклов полимеризации ПАНИ и концентрации ДНК.



**Рис. 5.** Графическое представление моделей зависимостей  $\xi_R$ ,  $\xi_O$ ,  $(\xi_R - \xi_O)$ ,  $(\xi_R + \xi_O)$  от количества циклов полимеризации ПАНИ и концентрации ДНК1.

На рис. 4–6 полученные модели представлены в графическом виде. На рис. 4 видно, что потенциал пика нелинейно зависит от количества цик-

лов полимеризации с минимумом в районе 25 циклов, при этом изменение потенциала происходит в пределах 15 мВ. Увеличение концентра-



**Рис. 6.** Графическое представление моделей зависимостей  $\xi_R$ ,  $\xi_O$ ,  $(\xi_R - \xi_O)$ ,  $(\xi_R + \xi_O)$  от количества циклов полимеризации ПАНИ и концентрации ДНК2.

ции ДНК незначительно увеличивает потенциал пика. Доля окисленных центров при потенциале пика с увеличением количества циклов полимеризации также изменяется нелинейно, незначительно убывая в диапазоне до 20 циклов и возрастая при дальнейшем увеличении количества циклов в пределах 0.015 единиц. Повышение концентрации ДНК незначительно увеличивает  $x_p$  на 0.010 единиц. Положительные значения  $(\xi_R - \xi_O)$  свидетельствуют о том, что энергия взаимодействий между окисленными центрами больше, чем между восстановленными. Уменьшение  $(\xi_R - \xi_O)$  свидетельствует об уменьшении свободной энергии окисленной формы или о возрастании свободной энергии восстановленной формы ПАНИ. Минимальные значения  $(\xi_R - \xi_O)$  при варьировании числа циклов полимеризации как в случае ДНК1, так и в случае ДНК2 наблюдаются в районе 25 циклов. Добавление в раствор для полимеризации любого из использованных образцов ДНК приводит к увеличению  $(\xi_R - \xi_O)$ .

Это говорит о том, что увеличение концентрации ДНК приводит к возрастанию свободной энергии для окисленной формы ПАНИ или ее снижению для восстановленной формы полимера. Причем в случае ДНК1 эффект нивелируется при концентрации ДНК1 больше 0.5 мг/мл. При использовании ДНК2 увеличение ее концентрации статистически значимого влияния на параметр  $\xi_O$  не оказывает. Таким образом, все изменения в  $(\xi_R - \xi_O)$  всецело связаны с  $\xi_R$ , что свидетельствует о существенно большем воздействии ДНК2 на восстановленную форму полимера, выражающемся в снижении энергии взаимодействия между восстановленными центрами.

Увеличение числа циклов полимеризации уменьшает  $(\xi_R + \xi_O)$  для обоих образцов ДНК, что говорит о смещении равновесия в сторону существования структурных элементов “восстановленный–окисленный” по сравнению с отдельным существованием пар “восстановленный–восстановленный” и “окисленный–окисленный”. Это может

свидетельствовать о предпочтительности распределенной решетки поляронов по сравнению с биполярными структурами [26, 30]. Структурные элементы распределенной решетки поляронов, по выводам авторов [26], отвечают за перенос зарядов в ПАНИ. Влияние концентрации ДНК на  $(\xi_R + \xi_O)$  имеет линейный характер, однако действие разных образцов ДНК разнонаправленно. Если низкомолекулярная ДНК1 увеличивает данный параметр, стабилизируя биполярные структуры, то ДНК2 уменьшает его, способствуя существованию распределенной решетки поляронов. Учитывая независимость  $\xi_O$  от концентрации ДНК2, изменения  $(\xi_R + \xi_O)$  определяются  $\xi_R$  и свидетельствуют о большем воздействии образца ДНК2 на восстановленную форму полимера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ вольтамперометрического отклика ПАНИ, полученного электрополимеризацией из 3.7 М серной кислоты в присутствии ДНК из мочек лосося и рыбы с разной молекулярной массой, с использованием теоретической модели электрохимического окисления ПАНИ позволил оценить параметры взаимодействия между редокс-центрами ПАНИ. Получены оценки изменений энергий взаимодействия между редокс-центрами ПАНИ при варьировании числа циклов электрополимеризации от 10 до 40 и концентрации ДНК от 0 до 1.0 мг/мл. С использованием полученных данных построены модели регрессии с нелинейным преобразованием исходных признаков. Наблюдаемые положительные значения  $(\xi_R - \xi_O)$  позволяют сделать вывод, что энергия взаимодействий между окисленными центрами ПАНИ больше, чем между восстановленными. Минимальные значения  $(\xi_R - \xi_O)$  при варьировании числа циклов полимеризации наблюдаются в районе 25 циклов полимеризации. Добавление в раствор для полимеризации любого из использованных образцов ДНК приводит к возрастанию свободной энергии для окисленной формы ПАНИ или ее снижению для восстановленной формы полимера. Однако если в случае ДНК2 зависимость изменений от концентрации ДНК носит линейный характер, то в случае ДНК1 наблюдается максимум в области концентрации ДНК1 0.5 мг/мл. При увеличении числа циклов полимеризации изменение параметров ПАНИ  $(\xi_R + \xi_O)$  свидетельствует о смещении равновесия в сторону существования структурных элементов “восстановленный–окисленный” по сравнению с раздельным существованием пар “восстановленный–восстановленный” и “окисленный–окисленный”. Это указывает на предпочтительность распределенной решетки поляронов по сравнению с биполярными структурами. Влияние

концентрации ДНК на  $(\xi_R + \xi_O)$  имеет линейный характер, однако действие разных образцов ДНК разнонаправленно. Низкомолекулярная ДНК1 увеличивает данный параметр, стабилизируя биполярные структуры, ДНК2 уменьшает его, способствуя существованию распределенной решетки поляронов, при этом можно отметить, что большее воздействие ДНК2 оказывает на восстановленную форму полимера.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shamagsumova, R., Porfireva, A., Stepanova, V., Osin, Y., Evtugyn, G., and Hianik, T., Polyaniline–DNA based sensor for the detection of anthracycline drugs, *Sens. Actuators, B*, 2015, vol. 220, p. 573.
2. Kulikova, T.N., Porfireva, A.V., Shamagsumova, R.V., and Evtugyn, G.A., Voltammetric Sensor with Replaceable Polyaniline–DNA Layer for Doxorubicin Determination, *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, no. 10, p. 2284.
3. Kulikova, T., Porfireva, A., Evtugyn, G., and Hianik, T., Electrochemical DNA sensors with layered polyaniline–DNA coating for detection of specific DNA interactions, *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 3, p. 469.
4. Medina-Llamas, J.C., Chávez-Guajardo, A.E., Andrade, C.A.S., Alves, K.G.B., and de Melo, C.P., Use of magnetic polyaniline/maghemite nanocomposite for DNA retrieval from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, vol. 434, p. 167.
5. Liu, S., Wang, L., Luo, Y., Tian, J., Li, H., and Sun, X., Polyaniline nanofibres for fluorescent nucleic acid detection, *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no. 3, p. 967.
6. Sengupta, P.P., Gloria, J.N., Amato, D.N., Amato, D.V., Patton, D.L., Murali, B., and Flynt, A.S., Utilizing intrinsic properties of polyaniline to detect nucleic acid hybridization through UV-enhanced electrostatic interaction, *Biomacromolecules*, 2015, vol. 16, no. 10, p. 3217.
7. Sengupta, P.P., Gloria, J.N., Parker, M.K., and Flynt, A.S., A Polyaniline-based Sensor of Nucleic Acids, *J. Visualized Exp.*, 2016, vol. 117, p. e54590.
8. Hu, Y., Yang, T., Li, Q., Guan, Q., and Jiao, K., Conjugated self-doped polyaniline–DNA hybrid as trigger for highly sensitive reagentless and electrochemical self-signal amplifying DNA hybridization sensing, *Analyst*, 2013, vol. 138, no. 4, p. 1067.
9. Kapustin, D., Prostyakova, A., Bryk, Ya., Yagudaeva, E., and Zubov, V., New composite materials modified with

- nano-layers of functionalized polymers for bioanalysis and medical diagnostics, p. 83–106, in: *Nanocomposites and polymers with analytical methods*. Ed. Cuppoletti, J. Croatia: Intech, 2011.
10. Yagudaeva, E., Zybin, D., Vikhrov, A., Prostyakova, A., Ischenko, A., Zubov, V., and Kapustin, D., Sorption of nucleic acids and proteins on polyaniline and polyamide nano-coatings as studied by spectral-correlation interferometry in a real time mode, *Colloid Surface B*, 2018, vol. 163, p. 83.
  11. Ляю, Д.-Дж., Зыбин, Д.И., Простякова, А.И., Ягудева, Е.Ю., Вихров, А.А., Ищенко, А.А., Zubov, В.П., Капустин, Д.В. Статическая и динамическая сорбция нуклеиновых кислот и белков на поверхности сорбентов, модифицированных нанотолщинными слоями полимеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. № 1. С. 4.
  12. Nagarajan, R., Liu, W., Kumar, J., Tripathy, S.K., Bruno, F.F., and Samuelson, L.A., Manipulating DNA conformation using intertwined conducting polymer chains, *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no. 12, p. 3921.
  13. Ma, Y., Zhang, J., Zhang, G., and He, H., Polyaniline nanowires on Si surfaces fabricated with DNA templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 22, p. 7097.
  14. Nickels, P., Dittmer, W.U., Beyer, S., Kotthaus, J.P., and Simmel, F.C., Polyaniline nanowire synthesis templated by DNA, *Nanotechnology*, 2004, vol. 15, no. 11, p. 1524.
  15. Bardavid, Y., Ghabboun, J., Porath, D., Kotlyar, A.B., and Yitzchaik, S., Formation of polyaniline layer on DNA by electrochemical polymerization, *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 9, p. 2217.
  16. Bardavid, Y., Kotlyar, A.B., and Yitzchaik, S., Conducting polymer coated DNA, *Macromol. Symp.*, 2006, vol. 240, no. 1, p. 102.
  17. Zeifman, Y.S., Maiboroda, I.O., Grishchenko, Y.V., Morozova, O.V., Vasil'eva, I.S., Shumakovich, G.P., and Yaropolov, A.I., Enzymatic synthesis of electroconductive biocomposites based on DNA and optically active polyaniline, *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2012, vol. 48, no. 2, p. 145.
  18. Giacobbe, S., Pezzella, C., Della Ventura, B., Giacobelli, V.G., Rossi, M., Fontanarosa, C., and Piscitelli, A., Green synthesis of conductive polyaniline by *Trametes versicolor* laccase using a DNA template, *Eng. Life Sci.*, 2019, vol. 19, no. 9, p. 631.
  19. Абдуллин, Т.И., Никитина, И.И., Евтюгин, Г.А., Будников, Г.К., Манапова, Л.З. Электрохимические свойства двухкомпонентной пленки ДНК–полианилин на поверхности стеклоуглеродного электрода. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1355. [Abdullin, T.I., Nikitina, I.I., Evtugin, G.A., Budnikov, G.K., and Manapova, L.Z., Electrochemical properties of a two-component DNA-polyaniline film at the surface of glassy carbon electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1284.]
  20. Yano, J., Kohnno, T., and Kitani, A., Electrochemical preparation of polyaniline microspheres incorporated with DNA, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, no. 5, p. 747.
  21. Marmisollé, W.A., Florit, M.I., and Posadas, D., A formal representation of the anodic voltammetric response of polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 655, no. 1, p. 17.
  22. Marmisollé, W.A., Florit, M.I., and Posadas, D., Electrochemically induced ageing of polyaniline monitored by the changes in its voltammetric response, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 660, no. 1, p. 26.
  23. Marmisollé, W.A., Florit, M.I., and Posadas, D., Effect of the potential on the electrochemically induced ageing of polyaniline films, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, vol. 669, p. 42.
  24. Scotto, J., Florit, M.I., and Posadas, D., pH dependence of the voltammetric response of Polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 785, p. 14.
  25. Scotto, J., Florit, M.I., and Posadas, D., Redox commuting properties of polyaniline in hydrochloric, sulphuric and perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 817, p. 160.
  26. Scotto, J., Florit, M.I., and Posadas, D., About the species formed during the electrochemical half oxidation of polyaniline: Polaron–bipolaron equilibrium, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 268, p. 187.
  27. Scotto, J., Marmisollé, W.A., and Posadas, D., About the capacitive currents in conducting polymers: the case of polyaniline, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 7, p. 1947.
  28. An, R., Jia, Y., Wan, B., Zhang, Y., Dong, P., Li, J., and Liang, X., Non-enzymatic depurination of nucleic acids: factors and mechanisms, *PLoS one*, vol. 9, no. 12, p. e115950.
  29. Wood, S.N., *Generalized additive models: an introduction with R*. CRC press, 2017. 496 p.
  30. Stafström, S., Bredas, J.L., Epstein, A.J., Woo, H.S., Tanner, D.B., Huang, W.S., and MacDiarmid, A.G., Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, vol. 59, no. 13, p. 1464.

УДК 544.6.018.2

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА Pt/TiO<sub>2</sub>-КАТАЛИЗАТОРАХ<sup>1</sup>

© 2022 г. М. С. Кубанова<sup>а</sup>, \*, А. Б. Куриганова<sup>а</sup>, Н. В. Смирнова<sup>а</sup><sup>а</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова (НПИ),  
Новочеркасск, Россия

\*e-mail: kubanova\_mc@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.

После доработки 14.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Методом электрохимического окисления и диспергирования металлов получена серия Pt/TiO<sub>2</sub>-С-катализаторов, содержащих частицы платины преимущественно кубической формы размером 6.7 нм, равномерно нанесенные на гибридный TiO<sub>2</sub>-С-носитель, содержащий гидратированный диоксид титана в форме анатаза. Методами ЦВА, хроноамперометрии и ВДЭ исследовано электроокисление диметилового эфира на полученных катализаторах, а также коммерческом Pt/С-катализаторе Е-ТЕК. Отмечена высокая активность платиносодержащих катализаторов на гибридных TiO<sub>2</sub>-С-носителях, превышающая активность коммерческого катализатора более чем на порядок, и показаны перспективы их использования для повышения эффективности топливных элементов с прямым окислением ДМЭ.

**Ключевые слова:** топливный элемент, диметиловый эфир, электрокатализатор, гибридный носитель Pt/TiO<sub>2</sub>-С

DOI: 10.31857/S0424857022100061

### ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие водородной энергетики ставит задачи по преодолению препятствий её широкого применения. Одной из основных технологий, оправдывающих переход к водородной энергетике с энергетической и экономической точки зрения, являются электрохимические генераторы на основе топливных элементов, обеспечивающих получение электроэнергии из водорода, исключая процессы горения. К настоящему времени наиболее перспективными для применения в водородной энергетике представляются низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) с протонообменной мембраной, ключевой и одной из самых дорогих частей которой является электрокатализатор [1–3]. Оптимальный катализатор для топливных элементов — это наночастицы платины, нанесенные на углеродный носитель [4–6]. Катализаторы, не содержащие платины, дешевле, но обладают низкими электрохимическими характеристиками по сравнению с Pt, поэтому не имеют перспективы применения в НТЭ в ближайшем будущем [7]. Ведутся исследования по получению Pt-катализаторов с

пониженным содержанием благородных металлов и одновременно с высокими удельными электрохимическими характеристиками [8], однако такие материалы зачастую не проявляют достаточной стабильности. Для увеличения активности и стабильности платиносодержащих катализаторов исследуются возможности использования гибридных носителей, имеющих в своем составе помимо углерода оксиды металлов [9]. Среди различных оксидов металлов диоксид титана привлекает внимание исследователей вследствие его доступности, низкой стоимости, экологичности и высокой стабильности в среде топливных элементов [10, 11].

Несмотря на то, что самым экологически чистым и распространенным топливом для НТЭ является водород, отсутствие инфраструктуры препятствует быстрому распространению и внедрению водородных НТЭ в различные сферы экономики. Топливные элементы с жидким топливом, среди которых основные — это спирты (метанол и этанол), имеют больше преимуществ с точки зрения развития технологий их хранения и транспортировки. Однако существует ряд проблем, решение которых необходимо для улучшения характеристик таких НТЭ. Это высокая загрузка катализатора, кроссовер топлива, затопле-

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

ние катода, образование различных побочных продуктов, безопасность топлива и недоказанная долговечность [12, 13].

В последние десятилетия в качестве топлива в НТЭ внимание ученых привлек диметиловый эфир (ДМЭ). При обычных условиях ДМЭ – газ, который сжигается уже при давлении ~5 атм. Он широко используется в качестве пропеллента в аэрозолях, а также применяется как хладагент. ДМЭ не токсичен и его можно хранить и транспортировать с использованием существующей инфраструктуры и технологий, разработанных для пропан-бутановых смесей. В молекуле ДМЭ нет С–С-связи, наличие которой в молекуле этанола, например, создает определенные трудности с его полным окислением в условиях НТЭ, а 12 электронов, необходимые для полного окисления молекулы ДМЭ, могут обеспечить высокую удельную энергию топливного элемента. Более низкая, чем у метанола полярность (диэлектрическая проницаемость 5 и 33 для ДМЭ и метанола, соответственно), препятствует кроссоверу топлива, что снижает негативное влияние на характеристики катода. С использованием ДМЭ в качестве топлива созданы гибридные силовые установки на твердооксидных ТЭ для авиационных приложений [14] и активно исследуются возможности его применения в НТЭ [15–17].

Установление механизма окисления ДМЭ на различных электрокатализаторах необходимо для оценки возможностей и особенностей использования ДМЭ в качестве топлива в НТЭ. Исследованы механизмы адсорбции и электрохимического окисления ДМЭ на поликристаллической [18, 19] и платинированной платине [20]. Проведены экспериментальные исследования [21, 22] и теоретическое моделирование [23] окисления ДМЭ на различных монокристаллах платины. Показано, что первой стадией окисления ДМЭ является диссоциативная хемосорбция его молекул с дегидрированием, однако природа возможных интермедиатов и механизмы последующих стадий все еще являются предметом дискуссии. Более низкая скорость окисления ДМЭ по сравнению с метанолом и относительно высокий потенциал начала этого процесса на монометаллической платине вынуждают ученых искать каталитические системы, на которых реализация этого процесса была бы возможна при потенциалах, соответствующих рабочим потенциалам анодов НТЭ – не более 0.5 В. С этой целью исследованы особенности этого процесса на би- Pt-Ru [24], Pt<sub>2</sub>Bi [25], PtMe/C (Me = Ru, Sn, Mo, Cr, Ni, Co, и W) [26] и три-металлических катализаторах Pt–Ru–Pd [24, 27], а также на гибридных Pt–ZrO<sub>2</sub>- [28] и SnO<sub>2</sub>/Pt/C-катализаторах [29–31]. Во всех случаях введение второго/третьего компонентов в состав каталитической системы (в ак-

тивную его часть или в носитель) способствует снижению потенциала начала окисления ДМЭ и повышению удельной скорости процесса.

В настоящей работе мы исследовали электрохимическое поведение ДМЭ на Pt/C- и Pt/TiO<sub>2</sub>C-катализаторах, полученных методом электрохимического окисления и диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока. Ранее этот метод успешно применялся для получения платиносодержащих катализаторов на углеродных [32, 33] и гибридных NiO–C, SnO<sub>2</sub>–C [34] и TiO<sub>2</sub>–C [35] носителях с различным содержанием оксидной составляющей, которые проявили высокую активность и стабильность в реакции окисления спиртов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Pt/TiO<sub>2</sub>C-катализаторы получали в две стадии, используя двухэлектродную электрохимическую ячейку и источник переменного импульсного тока с частотой 50 Гц. На первой стадии получали гибридный TiO<sub>2</sub>/C-носитель путем окисления и диспергирования двух титановых электродов в суспензии углеродного носителя – сажи Vulcan XC-72 (CabotCorp., 240 м<sup>2</sup>/г) в 2М NaCl, концентрация суспензии 3 г/л. Использовался асимметричный переменный импульсный ток при соотношении средних по периоду плотностей тока катодной и анодной составляющих  $j_k : j_a = 0.25 : 1$  А/см<sup>2</sup>. Температура 50–55°C [34]. На второй стадии получали Pt/TiO<sub>2</sub>–C-катализатор путем диспергирования двух платиновых электродов в суспензии гибридного носителя TiO<sub>2</sub>/C в 2 М NaOH симметричным импульсным током со средней по периоду плотностью 1 А/см<sup>2</sup> [35]. Аналогичным способом был получен и Pt/C-катализатор, однако в качестве носителя использовалась чистая углеродная сажа Vulcan XC-72. Содержание платины в катализаторах составляло 25 ± 0.5%, а количество TiO<sub>2</sub> – 0, 10, 30 и 60 мас. % соответственно. Для приготовления катализатора Pt/TiO<sub>2</sub> (30%, Degussa)–C, коммерческий диоксид титана TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, средний размер частиц 21 нм) механически смешивали с углеродным носителем с последующим диспергированием платиновых пластин в полученной суспензии. Содержание платины и оксида титана в катализаторах регулировалось продолжительностью синтеза по предварительно известным скоростям образования дисперсных продуктов соответствующих металлов.

Структурно-морфологические характеристики катализаторов исследовали методами рентгенофазового анализа [32, 35], термогравиметрии [36] и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Hitachi HT7700) при автоэлектронной эмиссии 100 кВ.

Для проведения электрохимических измерений готовили каталитические чернила следующим образом: к 0.014 г порошка катализатора добавляли 0.5 мл изопропанола и подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, затем добавляли 10%-ный водный раствор Nafion (25% от массы катализатора). Чернила в объеме 10 мкл наносили на предварительно обработанную пудрой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обезжиренную ацетоном поверхность стеклоуглеродного диска ( $S = 0.248 \text{ см}^2$ ) и сушили на воздухе. Электрохимические измерения проводились в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Перед измерениями для очистки и стабилизации поверхности электрод подвергали циклированию в фоновом электролите 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по 20 циклов при скорости 0.4 В/с, а затем 0.05 В/с в интервале потенциалов 0.05–1.3 В.

Для определения электрохимически активной площади поверхности катализаторов использовали метод окислительной десорбции  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [37, 38]. Для этого в ячейку, заполненную деаэрированным фоновым электролитом, подавали СО в течение 15 мин при заданном потенциале исследуемого электрода, затем избыток СО удаляли из раствора током инертного газа в течение 20 мин и измеряли циклические вольтамперограммы (ЦВА). Затраты заряда на десорбцию монослоя СО принимали равным 420 мКл. Плотность тока рассчитывалась, исходя из величины электрохимически активной площади поверхности платины в катализаторах.

Рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Фоновым электролитом служил раствор 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для удаления растворенного кислорода растворы продували азотом (99.98%). Деаэрированный фоновый раствор 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  насыщался газообразным ДМЭ, который подавался непосредственно в ячейку и использовался в качестве рабочего электролита.

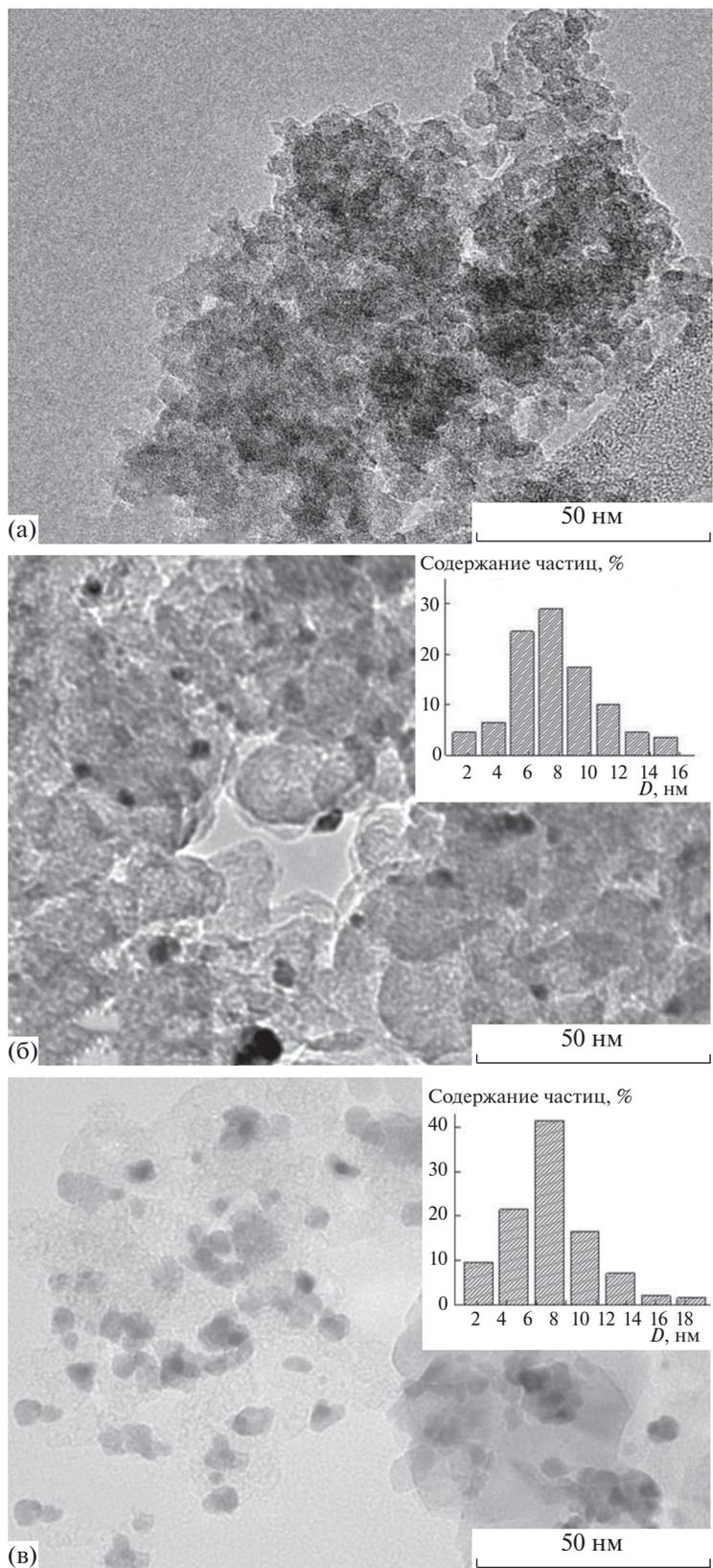
Все электрохимические измерения проводились с помощью установки вращающегося дискового электрода (ВДЭ) (Pine Research, USA) и потенциостата Р-45Х (Elins, Россия). Потенциалы приведены в шкале обратимого водородного электрода в том же растворе. Исследования электрокаталитических свойств синтезированных материалов проводили в сравнении с коммерческим Pt/C–(20% Pt) катализатором Е-ТЕК.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

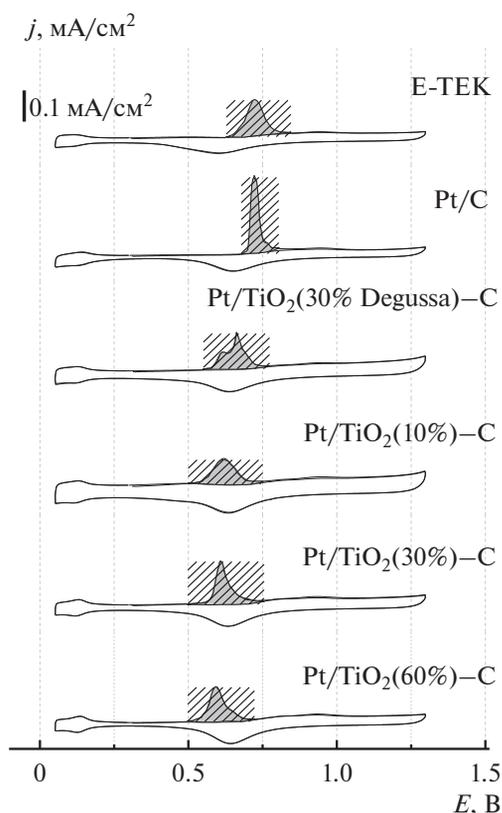
В предшествующих работах [35, 36, 39] комплексом физико-химических методов (рентгенофазового анализа, термогравиметрии, раммановской и

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) было установлено, что при электрохимическом окислении и диспергировании титана под действием переменного импульсного тока в растворе хлорида натрия образуется частично гидратированный  $\text{TiO}_2$ , преимущественно в форме анатаза с низкой степенью кристалличности и большим количеством дефектных состояний титана  $\text{Ti}^{3+}$  (рис. 1а). При диспергировании платиновых электродов в суспензии углеродного носителя Vulcan XC-72 в растворе NaOH в одну стадию получается Pt/C-катализатор с наночастицами Pt преимущественно кубической формы и средним размером 6.7 нм [40] (рис. 1б). Последовательным диспергированием титановых, а затем платиновых электродов в соответствующих растворах были получены платиносодержащие катализаторы на гибридных  $\text{TiO}_2$ –С-носителях (рис. 1в). Введение диоксида титана в состав носителя не оказывает влияния на дисперсность наночастиц платины и не препятствует их равномерному распределению по поверхности носителя, что согласуется с данными [35].

Для определения электрохимически активной площади поверхности катализаторов использовали метод окислительной десорбции  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [37, 38]. На рис. 2 представлены ЦВА исследуемых электродов в фоновом электролите и в присутствии адсорбированного при потенциале 0.3 В  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Для сравнения приведены ЦВА коммерческого катализатора Е-ТЕК (средний размер частиц Pt 2–3 нм [41], загрузка платины 20%), а также катализатора, приготовленного с использованием коммерческого диоксида титана Pt/ $\text{TiO}_2$  (30%, Degussa)–С. Для всех синтезированных катализаторов удельная электрохимически активная площадь поверхности составила  $14 \pm 1$ , а для коммерческого катализатора  $60 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Присутствие  $\text{TiO}_2$  в составе носителя снижает потенциал начала окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{onset}}$  на 120–170 мВ и потенциал пика окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{pic}}$  на 70–110 мВ для Pt/ $\text{TiO}_2$ –С-катализаторов с различным исследуемым содержанием  $\text{TiO}_2$  по сравнению с Pt/C, синтезированным в условиях электрохимического диспергирования платины (рис. 3). Еще большие отличия наблюдаются при сравнении синтезированных Pt/C и Pt/ $\text{TiO}_2$ –С с коммерческим Pt/C-катализатором, что, по-видимому, обусловлено не только наличием оксидной составляющей в носителе, но и проявлением размерного эффекта в катализе – средний размер частиц платины в коммерческом катализаторе примерно в 2 раза меньше, чем в синтезированных электрохимическим методом, что и обуславливает более высокий потенциал окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$  на них [42]. Различия в поведении электродов с одинаковым содержанием (30%), но различным  $\text{TiO}_2$  в составе



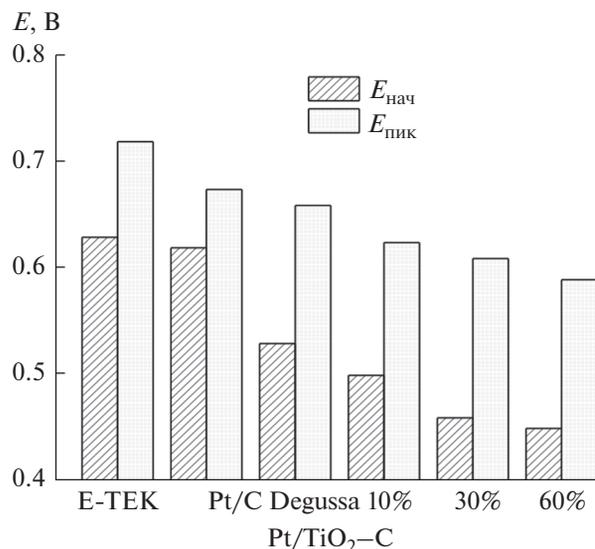
**Рис. 1.** ПЭМ-изображения электрохимически полученных TiO<sub>2</sub>- (а), Pt/C- (б) и Pt/TiO<sub>2</sub>(30%)–C-катализаторов (в).



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы исследуемых электродов в фоновом электролите 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в присутствии адсорбированного при потенциале  $E = 0.3$  В  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Скорость сканирования 0.02 В/с.

носителя –  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(30\%)\text{-C}$  и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(30\%, \text{Degussa})\text{-C}$ , по-видимому, связаны с большей гидрофильностью преобладающей в составе полученного электрохимически  $\text{TiO}_2$  фазы анатаза, тогда как коммерческий  $\text{TiO}_2$  имеет в своем составе фазы и анатаза, и рутила [43]. Наличие двух пиков окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$  на ЦВА может быть связано с неравномерным распределением частиц Pt на поверхности  $\text{TiO}_2\text{-C}$ . Влияние наличия агломератов на форму ЦВА при окислительной десорбции CO ранее обсуждалось в [44].

Скорость окисления эфира на катализаторах с гибридными носителями  $\text{TiO}_2\text{-C}$  также выше по сравнению с катализаторами на углеродном носителе Vulcan XC-72 (рис. 4). Как на анодном, так и на катодном ходе ЦВА, измеренных в насыщенном растворе ДМЭ, видны пики его окисления при потенциалах  $E_a = 0.65 \pm 0.01$  В и  $E_k = 0.55 \pm 0.01$  В соответственно. Все катализаторы на гибридном  $\text{TiO}_2\text{-C}$ -носителе проявляют более высокую активность по сравнению с Pt/C. Следует отметить, что с увеличением загрузки  $\text{TiO}_2$  в составе носителя ток окисления эфира увеличивается (рис. 4). Самую низкую активность в реак-



**Рис. 3.** Зависимость потенциала начала окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{onset}}$  и потенциала пика окисления  $\text{CO}_{\text{ads}}$   $E_{\text{pic}}$  от состава катализатора.

ции окисления ДМЭ проявляет коммерческий катализатор – по сравнению с электрохимически полученными Pt/C и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(60\%)\text{-C}$  ток окисления при потенциалах анодного пика соответственно в 2 и 3 раза ниже. При развертке потенциала в катодную сторону на коммерческом катализаторе E-TEK окисление эфира практически не наблюдается. По-видимому, более прочная хемосорбция кислородсодержащих частиц на поверхности частиц платины этого катализатора препятствует адсорбции и окислению ДМЭ.

В табл. 1 приведено сравнение различных каталитических систем – поликристаллической, платинированной и монокристаллов платины, бинарных катализаторов – в реакции окисления ДМЭ по данным ЦВА, представленным в различных работах. Существенные различия в условиях проведения эксперимента не позволяют провести корректное сравнение результатов, однако можно отметить следующие основные закономерности:

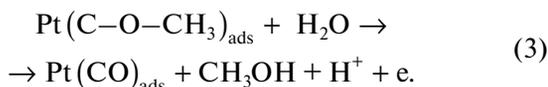
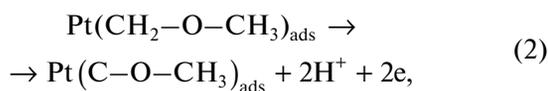
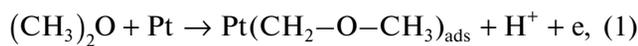
- присутствие в составе каталитической системы оксидной составляющей ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) или кислородадсорбирующих элементов (Ru, Sn) обеспечивает более низкие потенциалы начала окисления ДМЭ и более высокую скорость процесса;

- катализаторы, полученные методом электрохимического окисления и диспергирования металлов, проявляют высокую каталитическую активность даже для монометаллической платины.

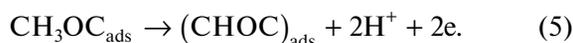
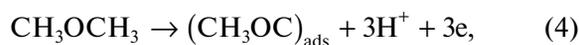
В стационарных условиях различия в активности исследованных катализаторов проявляются в большей степени (рис. 5). Так, при потенциале 0.6 В

скорость окисления ДМЭ на Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С более чем на порядок выше, чем на коммерческом катализаторе – 0.015 и 0.0012 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Следует также отметить, что присутствие диоксида титана в составе носителя катализатора расширяет область потенциалов окисления эфира – уже при потенциале 0.45 В на Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С наблюдается высокая скорость процесса (рис. 5в).

Анализ полученных результатов может быть проведен с учетом особенностей механизма процесса электроокисления ДМЭ. Ранее было доказано, что электрохимическое окисление ДМЭ начинается с диссоциативной адсорбции молекул эфира, сопровождающейся их протекающим с очень высокой скоростью дегидрированием [9, 18, 21, 22]. Исследователи расходятся во мнении о природе промежуточных адсорбированных продуктов и числе стадий процесса. Так в качестве первого адсорбированного фрагмента ДМЭ методом *in situ* ИК-спектроскопии авторы [18, 38, 45, 47] обнаружили адсорбированные частицы (CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>ads</sub> (уравнение (1)), которые в дальнейшем дегидрируются с образованием (CH<sub>3</sub>OC)<sub>ads</sub> (уравнение (2)). Авторы [20–22] предполагают, что (CH<sub>3</sub>OC)<sub>ads</sub> могут впоследствии гидролизаться с образованием CO<sub>ads</sub> и CH<sub>3</sub>OH (уравнение (3)).



Однако авторы [38] не обнаружили стабильных промежуточных соединений С1 окисления метанола – формальдегида или муравьиной кислоты, на основании чего заключили, что образование метанола маловероятно. Ими предложен иной механизм, включающий две последовательные стадии дегидрирования ДМЭ с образованием ключевого адсорбированного интермедиата СОСН<sub>ads</sub> (уравнения (4) и (5)).



Однако, исследования по влиянию перемешивания на скорость окисления эфира [20] и проведенные нами исследования методом ВДЭ свидетельствуют об образовании некоего стабильного промежуточного продукта (рис. 6). С увеличением скорости вращения ВДЭ ток окисления эфира снижается как на анодном, так и на катодном ходе кривой, что возможно только в случае удаления из приэлектродного слоя стабильных про-

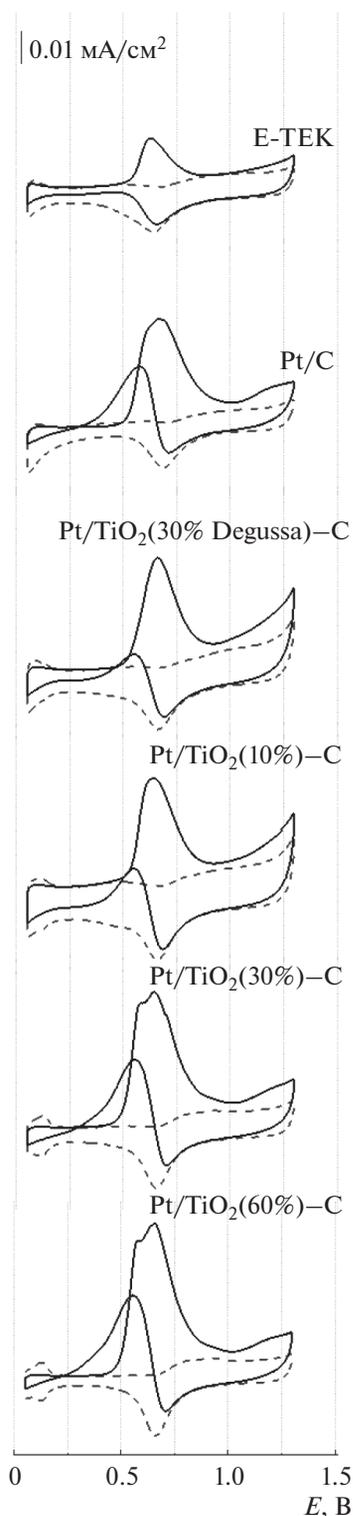


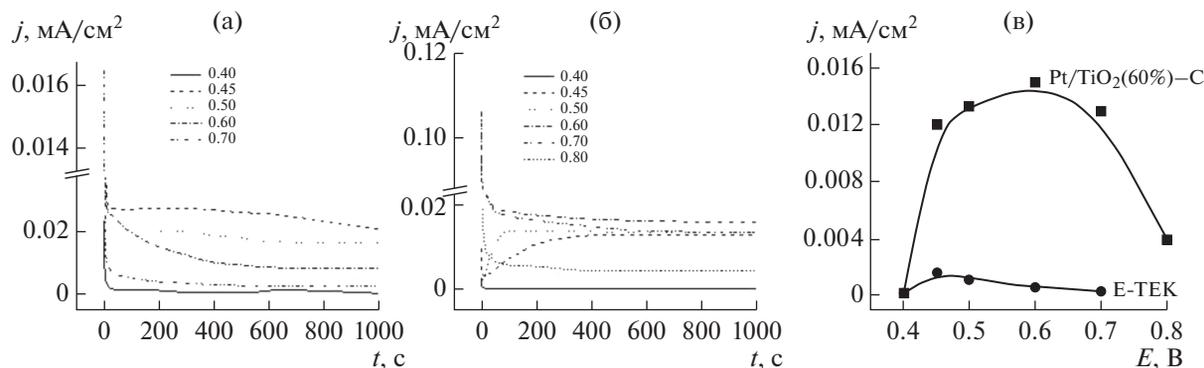
Рис. 4. Циклические вольтамперограммы катализаторов в фоновом электролите 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (прерывистая кривая) и в насыщенном растворе ДМЭ (сплошная кривая). Скорость сканирования 0.005 В/с.

дуктов реакции, которые также могут подвергаться последующему окислению. В большей степени этот эффект проявляется для Pt/С-катализаторов

Таблица 1. Сравнение каталитических систем в реакции окисления ДМЭ по данным ЦВА

Каталитическая система	Электролит	Конц-я ДМЭ, М	Скорость сканирования, мВ/с	Потенциал, В		Плотность тока*, мА/см <sup>2</sup>	Ссылка
				начало окисления	пик		
Pt поликрист.	0.1 М HClO <sub>4</sub>	0.1	10	0.58	0.72	0.54*	[47]
Pt поликрист.	0.1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	50	0.6	0.7	≈0.03	[46]
Pt поликрист.	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	50	0.5	0.74	0.080	[45]
Pt поликрист.	0.1 М HClO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	25	0.5	0.75	0.14	[18]
Pt поликрист.	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	То же	25	0.62	0.7	0.06	[18]
Pt/Pt	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	10	0.6	0.68	0.02	[20]
Pt (111)	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	50	0.4	0.45	0.03	[21]
Pt (100)	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	50	0.75	0.8	0.9	[22]
Pt/C	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	2	0.55	0.76	0.0077	[24]
PtRu/C				0.46	0.7	0.0025	
PtRuPd/C				0.41	0.65	0.0032	
Pt <sub>2</sub> Bi	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	«	50	0.52	0.68	0.161	[25]
Pt/C	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.29	50	0.58	0.74	0.25	[26]
PtRu/C			1	0.33	—	—	
Pt <sub>3</sub> Sn/C			1	0.4	—	—	
Pt <sub>3</sub> Mo/C			1	0.46	—	—	
PtW/C			1	0.46	—	—	
PtCo/C			1	0.46	—	—	
Pt <sub>2</sub> Cr/C			1	0.46	—	—	
PtNi/C			1	0.46	—	—	
Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub> /C	0.1 М HClO <sub>4</sub>	0.74	—	0.43	—	—	[27]
Pt <sub>46</sub> Ru <sub>44</sub> Pd <sub>10</sub> /C				0.36	—	—	
PtZrO <sub>2</sub>	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	10	0.5	0.75	0.62	[28]
Pt/SnO <sub>2</sub> /C(100°C)	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7	10	0.5	0.7	—	[29]
Pt/SnO <sub>2</sub> /C(400°C)				0.45	—	—	
PtSn/C	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	10	0.5	0.65	0.35	[30]
PtRu/C				0.45	0.62	0.15	
Pt/C	0.1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6	20	0.6	0.75	0.055	[17]
Pt <sub>0.8</sub> Ru <sub>0.2</sub> /C				0.5	0.7	0.040	
Pt <sub>0.5</sub> Ru <sub>0.5</sub> /C				0.49	0.6	0.044	
Pt <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> /C				0.42	0.65	0.048	
E-ТЕК	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщ. р-р	5	0.5	0.65	0.02	Настоя-
Pt/C				0.5	0.65	0.037	щая
Pt/TiO <sub>2</sub> (30% Degussa)-C				0.5	0.65	0.04	работа
Pt/TiO <sub>2</sub> (10%)-C				0.48	0.62	0.042	
Pt/TiO <sub>2</sub> (30%)-C				0.45	0.6	0.049	
Pt/TiO <sub>2</sub> (60%)-C				0.43	0.55	0.055	

\* Рассчитано на геометрическую поверхность электрода.

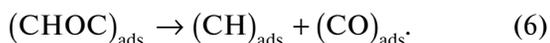


**Рис. 5.** Хроноамперограммы Pt/C–(E-ТЕК) (а) и Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С-катализаторов (б), измеренные при различных потенциалах в растворе 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенном ДМЭ. Зависимость плотности тока окисления ДМЭ от потенциала при, время  $t = 1000$  с (в).

независимо от способа их получения (рис. 6а, 6б), тогда как для Pt/TiO<sub>2</sub>–С снижение скорости окисления ДМЭ с ростом скорости вращения электрода выражено очень слабо (рис. 6в). Присутствие диоксида титана в составе носителя, по-видимому, способствует более глубокому протеканию процесса окисления эфира до СО<sub>2</sub> практически без образования растворимых С1-молекул.

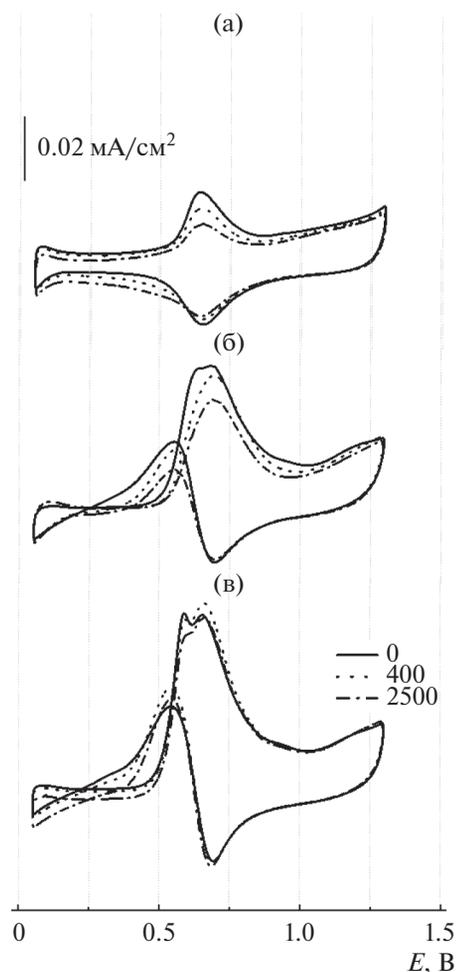
Ранее многими авторами отмечалась структурная чувствительность реакции электроокисления ДМЭ [19, 21–23], причина которой была обоснована расчетами с применением теории функционала плотности.

Именно реакция (6) образования С1-фрагментов является структурно-чувствительной стадией, поскольку она преимущественно протекает на участках террас Pt(100).



Частицы (CHOC)<sub>ads</sub> адсорбируется на ансамбле из четырех соседних атомов на террасах Pt(100), а ступенчатые участки не способны адсорбировать СНОС и, следовательно, неэффективны для разрыва связей С–О. Это обуславливает низкую активность поверхности с высокой плотностью ступеней, которой в основном представлены частицы платины с размером 2–3 нм в коммерческом катализаторе E-ТЕК. Отмеченная выше (рис. 4б) высокая скорость окисления эфира на катализаторах, полученных методом электрохимического диспергирования, в которых преобладают достаточно крупные кубические частицы платины с гранями Pt(100) [32], согласуется с данным предположением.

Вне зависимости от состава продукта хемосорбции ДМЭ, лимитирующей стадией его окисления при потенциалах ниже 0.5 В является химическое взаимодействие с адсорбированными кислородсодержащими частицами (ОН)<sub>ads</sub>, обра-



**Рис. 6.** ЦВА вращающегося дискового электрода в растворе 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенном ДМЭ, (а) E-ТЕК, (б) Pt/C, (в) Pt/TiO<sub>2</sub>(60%)–С и измеренные при различной скорости вращения электрода и скорости сканирования 0.01 В/с.

зующимися в результате диссоциативной хемосорбции молекул воды [19–23, 38].



При более высоких потенциалах возрастает степень заполнения адсорбированными кислородсодержащими частицами и лимитирующей стадией становится адсорбция молекул ДМЭ. Об этом говорит и форма хроноамперограмм – первоначальный спад тока и его последующее возрастание в области потенциалов 0.5–0.6 В (рис. 5а, 5б), которая характерна не только для окисления ДМЭ, что отмечалось ранее в [24, 48], но и для окисления метанола [49] и указывает на соизмеримость скоростей этих реакций и смену лимитирующей стадии в данной области потенциалов.

Как было показано ранее [20], для ДМЭ путь процесса по реакциям (4)–(7) является основным, в отличие от окисления многих других кислородсодержащих органических соединений, в том числе спиртов, для которых процесс преимущественно идет по параллельному пути через слабо связанные с поверхностью “активные” частицы [50]. В этом отношении окисление ДМЭ аналогично окислению предельных углеводов, окисление которых идет непосредственно через прочно хемосорбированное вещество [51].

По-видимому, присутствие в составе гибридного носителя катализатора гидрофильных частиц диоксида титана обеспечивает более высокую скорость реакции за счет большого количества активных кислородных соединений, а также за счет активации С–Н-связи в метильных группах эфира. Ранее было показано, что присутствие кислорода на переходных металлах в форме оксидов металлов играет ключевую роль в активации связи С–Н и окислении  $\text{CH}_4$  [52–54].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимического окисления и диспергирования металлов получена серия Pt/TiO<sub>2</sub>–С-катализаторов, содержащих частицы платины преимущественно кубической формы размером 6.7 нм, равномерно нанесенные на гибридный TiO<sub>2</sub>–С-носитель, содержащий гидратированный диоксид титана в форме анатаза. Отмечена высокая активность полученных катализаторов в реакции электроокисления ДМЭ на гибридных носителях, превышающая активность коммерческого катализатора Pt/C (Е-ТЕК) более чем на порядок, которая может быть обусловлена сочетанием нескольких факторов:

– влиянием размерного эффекта при окислении на более крупных частицах платины в составе электрохимически полученных катализаторов;

– структурной чувствительностью реакции хемосорбции и окисления ДМЭ, преимущественно протекающей на участках террас Pt(100), которыми в основном представлены кубические частицы платины полученных методом электрохимического диспергирования катализаторов;

– присутствием в составе гибридного носителя катализатора гидрофильных частиц диоксида титана, которое обеспечивает более высокую скорость лимитирующей стадии окисления прочно хемосорбированных промежуточных частиц за счет присутствия активных поверхностных кислородных соединений, а также облегчает активацию С–Н-связи в метильных группах эфира.

Таким образом, платиносодержащие катализаторы на гибридных TiO<sub>2</sub>–С-носителях могут быть рекомендованы для повышения эффективности топливных элементов с прямым окислением ДМЭ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение 20-79-10063).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фатеев, В.Н., Григорьев, С.А., Серегина, Е.А. Водородная энергетика в России и СССР. *Рос. нанотехнологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 262. [Fateev, V.N., Grigoriev, S.A., and Seregina, E.A., Hydrogen Energy in Russia and the USSR, *Russian Nanotechnologies*, (in Russian), 2020, vol. 15, no. 3, p. 262.] <https://doi.org/10.1134/S1995078020030040> <https://doi.org/10.1134/S1992722320030048>
2. Филиппов, С., Голодницкий, А., Кашин, А. Топливные элементы и водородная энергетика. *Энергетическая политика*. 2020. № 11. С. 28. [Filippov, S., Golodnitsky, A., and Kashin, A. Fuel cells and hydrogen energy, *Energy policy*, (in Russian), 2020, no. 11, p. 28.]
3. Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M., and Campo-reale, S.M., Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition, *Energy Conversion and Management*, 2022, vol. 251, p. 114898. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114898>
4. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, John Wiley & Sons, 2015, p. 400. <https://doi.org/10.1595/205651315X689496>
5. Kartik, Jain and Karan, Jain, Hydrogen Fuel Cell: A Review of different types of fuel Cells with Emphasis on PEM fuel cells and Catalysts used in the PEM fuel cell, *Internat. J. All Res. Education and Scientific Methods (IJARESM)*, 2021, vol. 9, no. 9, p. 1012.

6. Etesami, M., Mehdipour-Ataei, S., Somwangthanoj, A., and Kheawhom, S., Recent progress of electrocatalysts for hydrogen proton exchange membrane fuel cells, *Internat. J. hydrogen energy*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.133>
7. Цивадзе, А.Ю., Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Богдановская, В.А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину. *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 6. С. 109. [Tsivadze, A.Yu., Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., and Bogdanovskaya, V.A., Prospects for the creation of low-temperature fuel cells that do not contain platinum, *Ros. Chem. Zh.*, (in Russian), 2006, vol. 50, no. 6, p. 109.]
8. Serov, A., Artyushkova, K., Niangar, E., Wang, C., Dale, N., Jaouen, F., Sougrati, M.-T., Jia, Q., Mukerjee, S., and Atanassov, P., Nano-structured Non-Platinum Catalysts for Automotive Fuel Cell Application, *Nano Energy*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.002>
9. Elezovic, N.R., Radmilovic, V.R., and Krstajic, N.V., Platinum nanocatalysts on metal oxide based supports for low temperature fuel cell applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 6788. <https://doi.org/10.1002/chin.201612224>
10. Ghasemi, M., Choi, J., and Ju, H., Performance analysis of Pt/TiO<sub>2</sub>/C catalyst using a multi-scale and two-phase proton exchange membrane fuel cell mode, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 366, p. 137484. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137484>
11. Wu, X., et al., Excellent performance of Pt-C/TiO<sub>2</sub> for methanol oxidation: Contribution of mesopores and partially coated carbon, *Applied Surface Science*, 2017, vol. 426, p. 890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.219>
12. Ong, B.C., Kamarudin, S.K., and Basri, S., Direct liquid fuel cells: A review, *Internat. J. hydrogen energy*, 2017, vol. 42, p. 10142. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>
13. Yaqoob, L., Noor, T., and Iqbal, N., Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell, *Internat. J. Energy Research*, 2021, vol. 45, no. 5, p. 6550. <https://doi.org/10.1002/er.6316>
14. Seyam, S., Dincer, I., and Agelin-Chaab, M., Novel hybrid aircraft propulsion systems using hydrogen, methane, methanol, ethanol and dimethyl ether as alternative fuels, *Energy Conversion and Management*, 2021, vol. 238, p. 114. <https://doi.org/10.1016/j.econman.2021.114172>
15. Yoo, J.-H., Choi, H.-G., Chunga, C.-H., and Choa, S.M., Fuel cells using dimethyl ether, *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, p. 103.
16. Ueda, S., Eguchi, M., Uno, K., Tsutsumi, Y., and Ogasawa, N., Electrochemical characteristics of direct dimethyl ether fuel cells, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2175. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.047>
17. Kerangueven, G., Coutanceau, C., Sibert, E., Leger, J.-M., and Lamy, C., Methoxy methane (dimethyl ether) as an alternative fuel for direct fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.080>
18. Zhang, Y., et al., Electrochemical and infrared study of electro-oxidation of dimethyl ether (DME) on platinum polycrystalline electrode in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 21, p. 6093. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.109>
19. Tong, Y., Lu, L., Zhang, Y., Gao, Y., Yin, G., Osawa, M., and Ye, S., Surface Structure Dependent Electro-oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes, *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 111, no. 51, p. 18836. <https://doi.org/10.1021/JP7096907>
20. Вотченко, Е.Ю., Кубанова, М.С., Смирнова, Н.В., Петрий, О.А. Адсорбция и электроокисление диметилового эфира на платинированном платиновом электроде в сернокислом растворе. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 221. [Votchenko, E.Y., Kubanova, M.S., Smirnova, N.V., and Petrii, O.A., Adsorption and electrooxidation of dimethyl ether on platinumized platinum electrode in sulfuric acid solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 212.]
21. Lu, L., et al., Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part I: Pt(1 1 1), *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 619, no. 1, p. 143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.04.013>
22. Lu, L., et al., Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part II: Pt(1 0 0), *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 642, no. 1, p. 82. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.04.013>
23. Herron, J.A., Ferrin, P., and Mavrikakis, M., First-Principles Mechanistic Analysis of Dimethyl Ether Electro-Oxidation on Monometallic Single-Crystal Surfaces, *J. Phys. Chem.*, 2014, vol. 118, no. 42, p. 24199. <https://doi.org/10.1021/JP505919X>
24. Grinberg, V.A., et al., Nanostructured catalysts for direct electrooxidation of dimethyl ether based on Bi- and trimetallic Pt–Ru and Pt–Ru–Pd alloys prepared from coordination compounds, *Russ. J. Coordination Chem.*, 2017, vol. 43, no. 4, p. 206. <https://doi.org/10.1134/S1070328417040017>
25. Tonnis, K., et al., Aqueous Synthesis of Highly Dispersed Pt<sub>2</sub>Bi Alloy Nanoplatelets for Dimethyl Ether Electro-Oxidation, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, no. 8, p. 7588. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01028>
26. Liu, Y., et al., Electro-oxidation of dimethyl ether on Pt/C and PtMe/C catalysts in sulfuric acid, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 6503. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.037>
27. Li, Q., et al., High-Activity PtRuPd/C Catalyst for Direct Dimethyl Ether Fuel Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, vol. 54, no. 26, p. 7524. <https://doi.org/10.1002/anie.201500454>
28. Rutkowska, I.A., et al., Enhancement of oxidation of dimethyl ether through application of zirconia matrix for immobilization of noble metal catalytic nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, no. 11, p. 3173. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04790-0>
29. Kashyap, D., Teller, H., and Schechter, A., Dimethyl Ether Oxidation on an Active SnO<sub>2</sub>/Pt/C Catalyst for

- High-Power Fuel Cells, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, no. 9, p. 2407.  
<https://doi.org/10.1002/CELC.201900216>
30. Rutkowska, I.A., Rytelawska, B., and Kulesza, P.J., Enhancement of oxidation of dimethyl ether through formation of hybrid electrocatalysts composed of Vulcan-supported PtSn decorated with Ru-black or PtRu nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 400, p. 139437.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139437>
  31. Du, L., Lou, Sh., Chen, G., Zhang, G., Kong, F., Qian, Z., Du, Ch., Gao, Yu., Sun, Sh., and Yin, G., Direct dimethyl ether fuel cells with low platinum-group-metal loading at anode: Investigations of operating temperatures and anode Pt/Ru ratios, *J. Power Sources*, 2019, vol. 433, p. 126690.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.096>
  32. Leontyev, I., Kuriganova, A., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B., and Smirnova, N., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. A: General*, 2012, vol. 431, no. 7, p. 120.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025>
  33. Смирнова, Н.В., Куриганова, А.Б., Новикова, К.С., Герасимова, Е.В. О роли морфологии углеродного носителя в формировании каталитического слоя твердополимерного топливного элемента. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 999. [Smirnova, N.V., Kuriganova, A.B., Novikova, K.S., and Gerasimova, E.V., The role of carbon support morphology in the formation of catalytic layer of solid polymer fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 899.]  
<https://doi.org/10.1134/S1023193514070143>  
<https://doi.org/10.7868/s0424857014070159>
  34. Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., and Smirnova, N.V., Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid  $\text{MO}_x$ -C supports and Pt/ $\text{MO}_x$ -C electrocatalysts for low-temperature fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 46, p. 1245.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-016-1006-5>
  35. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Alexandrin, A.S., Maslova, O.A., Rakhmatulline, A.I., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt/ $\text{TiO}_2$ -C catalysts for direct methanol fuel cell applications, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.021>
  36. Kuriganova, A., Alexandrin, A., and Smirnova, N., Electrochemical dispersion method for  $\text{TiO}_2$  nanoparticles preparation, *Key Eng. Mater.*, 2016, vol. 683, p. 419.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.419>
  37. Шерстюк, О.В., Пронькин, С.Н., Чувиллин, А.Л., Саланов, А.Н., Савинова, Е.Р., Цирлина, Г.А., Петрий, О.А. Электролитические осадки платины на стеклоглероде – закономерности формирования, морфология и адсорбционные свойства. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 836. [Sherstyuk, O.V., Pron'kin, S.N., Chuvilin, A.L., Salanov, A.N., Savinova, E.R., Tsirlina, G.A., and Petrii, O.A., Platinum electrodeposits on glassy carbon: the formation mechanism, morphology, and adsorption properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 741.]
  38. Cooper, K.R., Ramani, V., Fenton, J.M., and Runz, H.N., Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Southern Pines: Scribner Associates Inc.*, 2005.
  39. Ulyankina, A., Avramenko, M., Kusnetsov, D., Firestein, K., Zhigunov, D., and Smirnova, N., Electrochemical Synthesis of  $\text{TiO}_2$  under Pulse Alternating Current: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, p. 2001.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201803367>
  40. Куриганова, А.Б., Герасимова, Е.В., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В., Добровольский, Ю.А. Электрохимический способ получения нанодисперсного Pt/C катализатора и перспективы его применения в низкотемпературных топливных элементах. *МНЖ Альтернатив. энергетика и экология*. 2011. Т. 5. С. 58. [Kuriganova, A.B., Gerasimova, E.V., Leontiev, I.N., Smirnova, N.V., and Dobrovolskiy Yu.A., Electrochemical method for obtaining nanodispersed Pt/C catalyst and prospects for its application in low-temperature fuel cells, *Alternative energy and ecology*, 2011, vol. 5. p. 58.]
  41. Antolini, E., Review Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, *J. materials sci.*, 2003, vol. 38, p. 2995.  
<https://doi.org/10.1023/A:1024771618027>
  42. Leontyev, I.N., Kuriganova, A.B., Leontyev, N.G., Hennet, L., Rakhmatullin, A., Smirnova, N.V., and Dmitriev, V., Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: X-ray diffraction analysis and theoretical considerations, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 35959.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA04809A>
  43. Tobaldi, D.M., Pullar, R.C., Seabra, M.P., and Labrincha, J.A., Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P25, *Mater. Letters*, 2014, vol. 122, p. 345.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055>
  44. López-Cudero, A., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Aldaz, A., and Feliu, J.M., CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 644, p. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.06.016>
  45. Liu, Y., et al., Electrochemical and ATR-FTIR study of dimethyl ether and methanol electro-oxidation on sputtered Pt electrode, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 5781.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.061>
  46. Kerangueven, G., et al., Mechanism of Di(methyl)ether (DME) electrooxidation at platinum electrodes in acid medium, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, vol. 36, p. 441.  
<https://doi.org/10.1007/S10800-005-9095-6>
  47. Shao, M., et al., In situ ATR-SEIRAS study of electro-oxidation of dimethyl ether on a Pt electrode in acid solutions, *Electrochem. Communications*, 2005, vol. 7, p. 459.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.02.024>
  48. Housmans, T.H.M. and Koper, M.T.M., Methanol Oxidation on Stepped Pt[ $n(111)$ -(110)] Electrodes: A Chronoamperometric Study, *J. Phys. Chem.*, 2003, vol. 107, p. 8557.  
<https://doi.org/10.1021/JP034291K>

49. Петрий, О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металах (Обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 3. [Petrii, O.A., The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum group metals (a review). *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519010129>  
<https://doi.org/10.1134/S0424857019010122>
50. Дамаскин, Б.Б., Некрасов, Л.Н., Петрий, О.А., Подловченко, Б.И., Стенина, Е.В., Федорович, Н.В. *Электродные процессы в растворах органических соединений*, М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с.
51. Бурштейн, Р.Х., Тюрин, В.С., Пшеничников, А.Г. Электрохимическое окисление углеводородов на платиновом электроде. *Докл. АН СССР*. 1965. Т. 160. № 3. С. 629. [Burshtein, R.Kh., Tyurin, V.S., and Pshenichnikov, A.G., Electrochemical oxidation of hydrocarbons on a platinum electrode, *Report AN SSSR*, 1965, vol. 160, no. 3, p. 629.]
52. Schröder, D. and Schwarz, H., FeO Activates Methane, *Angewandte Chemie Internat. Edition in English*, 1990, vol. 29, no. 12, p. 1433.
53. Dong, A., et al., Single PdO loaded on boron nanosheet for methane oxidation: A DFT study, *Progress in Natural Science: Mater. Internat.*, 2019, vol. 29, no. 3, p. 367. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.005>
54. Zhao, Z.-J., et al., Theoretical Insights into the Selective Oxidation of Methane to Methanol in Copper-Exchanged Mordenite, *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, no. 6, p. 3760. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6B00440>

УДК 541.057+544.6.018.46

## СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ И $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ <sup>1</sup>

© 2022 г. О. Г. Резнищих<sup>а</sup>, Т. В. Ярославцева<sup>а, \*</sup>, А. А. Глухов<sup>б</sup>, Н. А. Попов<sup>а</sup>, Н. В. Урсова<sup>а</sup>,  
Н. Г. Букун<sup>б</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>б</sup>, О. В. Бушкова<sup>а, б, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: tanya\_yaroslavtseva@mail.ru

\*\*e-mail: ovbushkova@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 15.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Предложена новая методика твердофазного синтеза суперионного проводника  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ , облегчающая получение однофазного продукта. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано термическое поведение  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  в интервале температур от  $-160$  до  $+190^\circ\text{C}$  и подтверждено отсутствие полиморфных превращений; единственный фазовый переход I рода наблюдается вблизи  $177^\circ\text{C}$  и отвечает инконгруэнтному плавлению твердого электролита. Показано, что из порошка  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  может быть получена плотная керамика путем прессования при комнатной температуре; определено оптимальное значение давления прессования. Исследования электротранспортных характеристик  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  включали в себя измерения ионной проводимости четырехзондовым методом в интервале  $-60\dots+120^\circ\text{C}$  и оценку электронной составляющей проводимости методом Хэбба–Вагнера. Показано, что вклад электронного переноса пренебрежимо мал ( $\sim 10^{-9}$  См см<sup>-1</sup>), а ионная проводимость близка к таковой для широко известного суперионного проводника  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и характеризуется низкой энергией активации ( $10.3$  кДж моль<sup>-1</sup>). Потенциал окисления, определенный методом пошаговой поляризации, составляет  $0.78$  В, что заметно выше, чем у  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Отсутствие фазовых переходов первого рода при температурах ниже температуры плавления в сочетании с высокой ионной проводимостью делает соединение  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  более привлекательным для низкотемпературных применений, а повышенная электрохимическая устойчивость — для использования в химических источниках тока по сравнению с  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

**Ключевые слова:** пентагалогенид тетра-серебра-цезия, пентаиодид тетра-серебра-рубидия, синтез, рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия, ионная проводимость, электронная проводимость, электрохимическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0424857022100103

### ВВЕДЕНИЕ

Создание и совершенствование новых твердотельных технических устройств и приборов, электрохимических по принципу действия и самых разнообразных по назначению, входит в число важнейших направлений развития современной техники [1–4]. Это могут быть сенсоры для контроля параметров технологических процессов и окружающей среды, кулонометры, нелинейные элементы, компактные и энергоэффективные ионные источники для аэрокосмического применения и ионно-лучевых технологий, химические

источники тока — первичные и вторичные ХИТ, суперконденсаторы и т.д. [1–4]. К преимуществам полностью твердотельных технических устройств относятся широкий интервал рабочих температур, устойчивость к механическим нагрузкам, продолжительный срок службы, пожаро- и взрывобезопасность [1]. Ключевым компонентом таких приборов и устройств являются твердые электролиты с суперионной проводимостью, которые могут применяться в виде керамики или тонких пленок.

Соединения  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), впервые полученные и исследованные в работах Личковой и Деспотули с соавторами [1, 5–9], представляют большой интерес как суперионные проводники с

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

очень высокой проводимостью по катионам  $\text{Ag}^+$ , близкой к проводимости  $\alpha$ -модификации широко известного твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , и при этом предположительно обладающие более высокой термодинамической устойчивостью [1, 5–8, 10, 11]. Как и  $\alpha$ - $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , соединения  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  принадлежат семейству  $\text{MAg}_4\text{I}_5$  [12] и обладают кубической решеткой, относящейся к пространственной группе  $P4_132$ . Однако в отличие от  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , многокомпонентные твердые растворы  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  трудно получить в виде однофазного продукта. Это существенно осложняет исследования их физико-химических свойств и практическое применение. Так, приведенные в недавних работах группой авторов из КНР в соавторстве с Толстогузовым [10, 11] структурные и транспортные характеристики относятся к неоднородным образцам  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), полученным из трехкомпонентных смесей  $\text{CsI}$ ,  $\beta$ - $\text{AgI}$  и  $\text{AgBr}$  методом механохимического синтеза без последующего отжига. Единственное исключение в работе [11] составляет электролит состава  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  ( $x = 0.5$ ), однако и его однофазность вызывает сомнения, так как не подтверждена термическим анализом, более чувствительным к следовым количествам примесных фаз, чем рентгеновская дифрактометрия. Кроме того, механохимический синтез без последующего отжига с высокой вероятностью привел к получению продукта с неравновесной дефектной структурой, что не могло не отразиться на свойствах. Личкова и Деспотули с соавторами использовали для синтеза твердых растворов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) метод направленной кристаллизации из расплава [5–8]. Суть метода заключается в сплавлении смеси бромидов и иодидов цезия и серебра при молярном соотношении суммарных количеств солей серебра и цезия 4 : 1 с использованием стеклянной или кварцевой ампулы; процесс проводят в вакууме или в инертной атмосфере. Затем расплав кристаллизуют при комнатной температуре, размалывают, прессуют таблетки и отжигают при температуре ниже температуры плавления получаемых соединений [8]. Плавлением смеси достигается высокая гомогенность расплава, а при отжиге происходит реакция твердофазного синтеза твердых электролитов. Однако это довольно трудоемкий способ с плохо воспроизводимыми из-за инконгруэнтного характера плавления твердых растворов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  результатами. Гомогенизация частично закристаллизованного, а частично застеклованного расплава требует значительных механических усилий. Кроме того, недостатком такого способа синтеза является сложность его масштабирования для получения больших количеств твердого электролита. Кроме направленной кристаллизации расплава, в работе [6] упоминается также твердофазный

синтез  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ . Хотя его условия не детализированы, вполне понятно, что для получения однофазного продукта из трехкомпонентной шихты, состоящей из галогенидов цезия и серебра, требуются длительные отжики с многократной гомогенизацией.

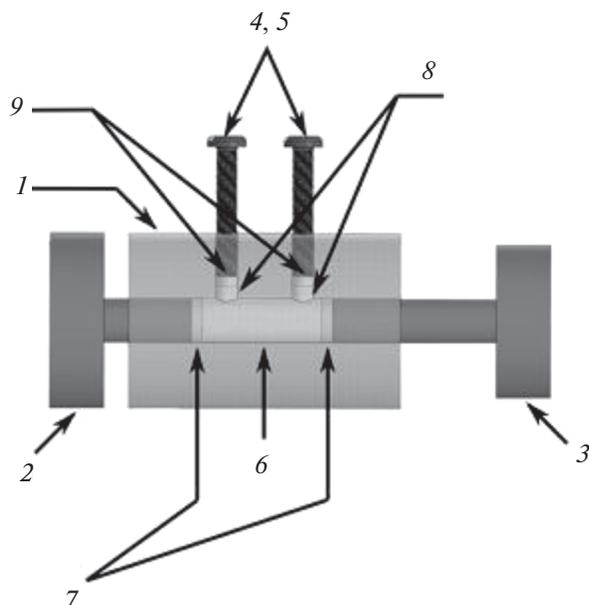
В данной работе предложена новая методика твердофазного синтеза суперионного проводника  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ , значительно облегчающая получение однофазного продукта и пригодная к масштабированию. Состав исследуемого твердого раствора, отвечающий  $x = 0.5$ , выбран на основании литературных данных как наиболее изученный и обладающий, по данным работ [7, 8], максимальной ионной проводимостью в ряду твердых растворов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ . Однофазность синтезированного твердого электролита  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  подтверждали методами рентгеновской дифракции и термического анализа. Измеренные электро-транспортные характеристики, электрохимическая устойчивость и другие физико-химические свойства  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  сопоставлены с данными для  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , полученного путем твердофазного синтеза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Твердый электролит  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  получали методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси  $\text{CsI}$  (99.9% (по примесям металлов), ЛАНХИТ, Россия) и предварительно синтезированного твердого раствора  $\text{AgBr}_{0.625}\text{I}_{0.375}$ . Исходными веществами для синтеза  $\text{AgBr}_{0.625}\text{I}_{0.375}$  методом совместного осаждения с последующим отжигом при  $110^\circ\text{C}$ , описанным в работе [13], служили  $\text{KBr}$  (99.0%, Уральский завод химической продукции, Россия),  $\text{KI}$  (99.5%, Уральский завод химической продукции, Россия) и  $\text{AgNO}_3$  (99.9%, СИБПРОЕКТ-ДрагМет, Россия). Для приготовления растворов реагентов использовали бидистиллированную воду. Полноту удаления воды из синтезированного  $\text{AgBr}_{0.625}\text{I}_{0.375}$  контролировали методом синхронного термического анализа. Синтез твердого электролита  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  вели в расчете на получение 50 г материала. Смесь реагентов помещали в вакуумируемый реактор; температура отжигов составляла  $155$ – $170^\circ\text{C}$ .

Твердый электролит  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  был получен методом твердофазного синтеза из смеси взятых в стехиометрическом соотношении  $\text{RbI}$  (чистота 99.99% (по примесям металлов), ЛАНХИТ, Россия) и предварительно синтезированного путем ионного обмена  $\text{AgI}$ . Методика синтеза и последующей сушки  $\text{AgI}$  приведена в [14]; исходными веществами служили  $\text{KI}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Синтез твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  вели в вакуумируемом ре-



**Рис. 1.** Схема четырехэлектродной ячейки: 1 – капроновый корпус; 2, 3 – титановые пуансоны, служащие токоподводами токовых электродов; 4, 5 – латунные винты, служащие токоподводами потенциальных электродов; 6 – столбик электролита; 7 – припрессованный к торцам электролита порошок серебра (обратимые токовые электроды); 8 – прослойки электролита; 9 – припрессованный порошок серебра (потенциальные электроды).

акторе при  $210^{\circ}\text{C}$  в расчете на получение 50 г вещества.

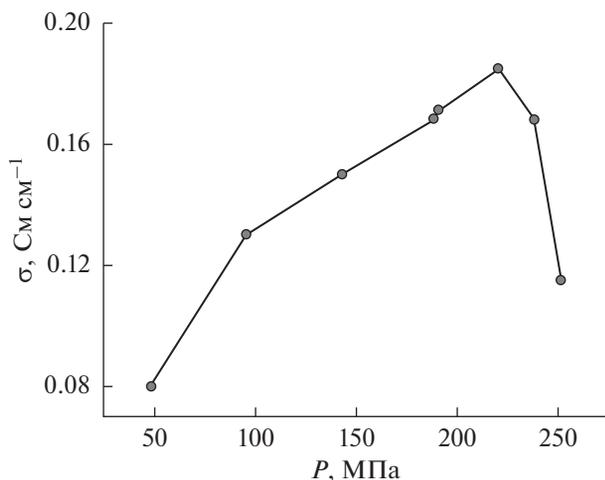
Все описанные выше операции, а также хранение полученных продуктов и подготовку образцов для исследований выполняли при красном освещении во избежание деградации светочувствительных соединений серебра. Готовые партии  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  хранили в защищенном от света контейнере в перчаточном боксе Unilab Pro (MBraun, Германия) в атмосфере сухого аргона (содержание воды  $<0.1$  ppm).

### Методы

Фазовый состав полученных продуктов определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра XRD7000 (Shimadzu, Япония) ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $2\theta = 5^{\circ} - 80^{\circ}$ , шаг  $0.03^{\circ}$ ). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продуктов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [15]. Для подтверждения однофазности синтезированных твердых электролитов, а также для исследования их термического поведения применяли дифференциальную сканирующую кало-

риметрию (ДСК) с использованием прибора DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия). Навеску порошка массой от 16 до 40 мг помещали в одно-разовый тигель Concavus, обеспечивающий высокую воспроизводимость измерений, и герметично запечатывали холодной сваркой. Измерительная камера прибора продувалась сухим азотом со скоростью 40 мл/мин. Измерения проводили в интервале температур от  $-160$  до  $+190^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ ) и  $260^{\circ}\text{C}$  ( $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ) при скоростях нагрева и охлаждения  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Температуры фазовых переходов первого рода (ФП I) определяли из кривых нагрева, принимая за температуру ФП I начало эндотермического эффекта, в соответствии с общепринятой практикой [16]. Синхронный термический анализ образцов выполняли для контроля полноты удаления воды из предварительно синтезированных исходных реагентов  $\text{AgBr}_{0.625}\text{I}_{0.375}$  и  $\text{AgI}$  с помощью термo-анализатора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур  $30 - 350^{\circ}\text{C}$  на воздухе в режиме нагрева со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Пикнометрическую плотность продуктов синтеза определяли с помощью гелиевого пикнометра Accu Pyc II 1340 (Micromeritics, США) с использованием измерительной камеры объемом  $1\text{ см}^3$ ; погрешность измерения не превышала 0.03%. Морфологию и микроструктуру полученных порошков твердых электролитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа JSM 6390 LA (JEOL Ltd., Япония) с увеличением от 500 до 10000.

Ионную проводимость твердых электролитов  $\sigma_i$  измеряли четырехэлектродным методом [17, 18]. Для этого использовали ячейку собственной конструкции, схема которой изображена на рис. 1. Порошки электролитов засыпали в ячейку и затем прессовали при следующих давлениях: 120 МПа для  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и 220 МПа для  $\text{CsAg}_4\text{I}_{2.5}\text{Br}_{2.5}$ . Величина оптимального давления прессования, обеспечивающего максимальную ионную проводимость прессованной керамики  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , известна из литературы [17]. Оптимальное давление прессования для  $\text{CsAg}_4\text{I}_{2.5}\text{Br}_{2.5}$  было определено в настоящей работе из зависимости, представленной на рис. 2. В результате прессования получали керамический образец электролита в виде столбика высотой  $\sim 1.5$  см и диаметром 0.4 см. К нему с двух сторон припрессовывали порошок серебра ПС-3 (99.0%, НПП Дельта-пасты, Россия) для формирования обратимых по  $\text{Ag}^+$  токовых электродов. Потенциальными электродами служили точечные контакты из металлического серебра на боковой поверхности столбика электролита, полученные следующим образом. Два латунных винта малого диаметра вкручивали в корпус ячейки, как показано на рис. 1. Между этими винтами



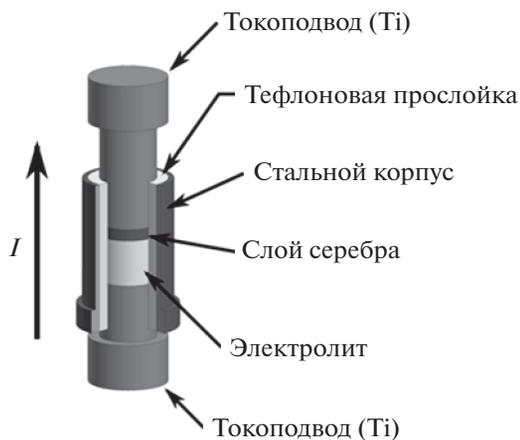
**Рис. 2.** Зависимость ионной проводимости керамического образца  $\text{CsAg}_4\text{I}_{2.5}\text{Br}_{2.5}$  от давления прессования.

и столбиком электролита сначала засыпали тонкий слой исследуемого электролита, а затем тонкий слой порошка серебра во избежание нежелательных эффектов переосаждения. Расстояние между двумя потенциальными электродами составляло 0.55 см, а между потенциальными и токовыми электродами – не менее 0.2 см. Такая конструкция ячейки позволила пропускать между торцевыми электродами постоянный ионный ток, одновременно измеряя падение напряжения между потенциальными электродами и избегая при этом влияния поляризационных эффектов, возникающих на границе серебро/твердый электролит.

Измерения ионной проводимости четырехэлектродным методом проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р40-Х (Элинс, Россия) в гальваностатическом режиме, задавая ток  $I$  между электродами 1 и 2 (рис. 1) и измеряя разность потенциалов  $U$  между потенциальными электродами 4 и 5. Варьируя заданное значение тока в диапазоне 1–10 мА, строили вольт-амперную характеристику (ВАХ) ячейки, которая во всех случаях была прямой линией. Величину сопротивления электролита  $R$  определяли путем аппроксимации полученной прямой согласно закону Ома. Проводимость электролита вычисляли по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S},$$

где  $l$  – расстояние между потенциальными электродами,  $S$  – площадь сечения керамического образца электролита. Измерения ионной проводимости  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  вели в интервале  $-50...+100^\circ\text{C}$ ; для  $\text{CsAg}_4\text{I}_{2.5}\text{Br}_{2.5}$  использовали несколько более широкий диапазон температур  $-60...+120^\circ\text{C}$ . Температуру задавали с помощью термостата/криостата Huber CC-805 (точность  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ); шаг по температуре составлял от 10 до  $25^\circ\text{C}$ . Перед каждым измерением ячейку термостатировали до тех пор, пока не устанавливалось постоянное сопротивление электролита.



**Рис. 3.** Схема несимметричной двухэлектродной электрохимической ячейки, использованной для измерения вольтамперных характеристик твердых электролитов по методу Хэбба–Вагнера (ток пропускают в направлении от инертного электрода к обратимому).

Величину потенциала окисления  $E_{\text{ox}}$  и парциальную электронную проводимость  $\sigma_{\text{el}}$  твердых электролитов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  определяли при комнатной температуре из ВАХ, построенных с использованием описанной в [18] пошаговой потенциостатической методики на основе метода Хэбба–Вагнера. Сущность методики заключается в пошаговой поляризации несимметричной двухконтактной ячейки (–) обратимый электрод|электролит|блокирующий электрод (+) постоянной разностью потенциалов и измерении зависимости тока от времени до достижения стационарного состояния, которому отвечает стационарный ток  $I_{\text{ss}}$ . Схема измерительной ячейки приведена на рис. 3. Как и при измерении ионной проводимости, порошок исследуемого твердого электролита запрессовывали непосредственно в ячейку, получая в итоге керамический образец в виде диска высотой  $\sim 0.1$  см и диаметром 0.5 см внутри фторопластовой трубки, вложенной в стальной корпус (рис. 3). Инертным электродом служил титановый пуансон двухэлектродной ячейки, а обратимым – припрессованный к образцу электролита порошок серебра; он же служил электродом сравнения (рис. 3). Значения приложенной к ячейке разности потенциалов задавали в диапазоне от 0 до 950 мВ (отн.  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ ) с шагом 50 мВ. Измеренные таким образом значе-

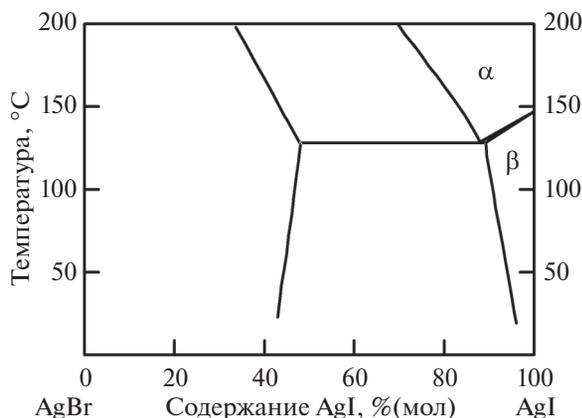


Рис. 4. Фрагмент субсолидусной области фазовой диаграммы системы AgI–AgBr, построенный по данным работы [13].

ния  $I_{ss}$  представляли на графике как функцию приложенной к ячейке разности потенциалов, получая таким образом вольт-амперную характеристику. Измерения вели с использованием потенциостата-гальваностата Р40-Х (Элинс, Россия).

Все ячейки для измерения ионной и электронной проводимости твердых электролитов собирали в сухом аргоновом боксе при красном освещении и затем помещали в герметичные стеклянные контейнеры для проведения измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез твердых электролитов

Твердофазный синтез соединения  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  проводили согласно [19]. В качестве исходной шихты использовали двухкомпонентную смесь  $\text{CsI} + 4 \text{AgBr}_{0.625}\text{I}_{0.375}$ . Применение твердого раствора  $\text{AgBr}_{0.625}\text{I}_{0.375}$ , где галогениды уже смешаны на молекулярном уровне, вместо механической смеси двух простых галогенидов серебра, способствовало лучшему распределению компонентов и более быстрому достижению однофазности при минимальном количестве стадий отжига. Кроме того, избавление от части эвтектик тройной системы  $\text{CsI}-\text{AgI}-\text{AgBr}$  позволило вести синтез при более высокой температуре.

Согласно фазовой диаграмме системы AgI–AgBr, приведенной в работе [13], на основе каждого индивидуального галогенида серебра образуется ограниченный ряд твердых растворов. (Фрагмент фазовой диаграммы этой системы приведен на рис. 4.) Твердый раствор на основе бромида серебра имеет более широкую область гомогенности (до 48 мол. %) AgI при 128°C, чем твердый раствор на основе AgI (до 11 мол. %) AgBr в тех же условиях [13]. При комнатной температуре обе эти области характеризуются еще меньшей

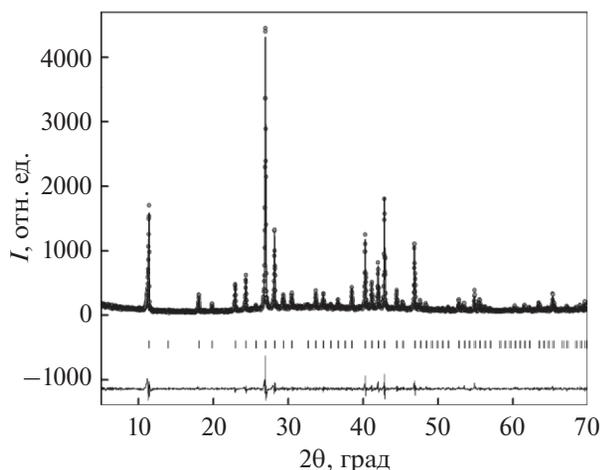
протяженностью, хотя их границы в работе [13] очерчены лишь приблизительно. Отсутствие непрерывного ряда твердых растворов в системе AgI–AgBr сужает применимость использованной в данной работе методики твердофазного синтеза  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ . Согласно нашим оценкам, она может быть полезна лишь в интервале составов  $0 \leq x \leq 0.63$ . Выбранный для исследования в данной работе твердый раствор  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  (где  $x = 0.5$ ) укладывается в эти пределы.

Твердый электролит  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  получали путем обычного твердофазного синтеза из стехиометрической смеси RbI и AgI. Предварительный самостоятельный синтез AgI и строгое соблюдение условия изоляции от света позволили исключить частичное разложение крайне светочувствительного AgI на металлическое серебро и молекулярный иод. Это условие представляется крайне важным для получения соединений  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  высокой степени чистоты и измерения их электрохимических характеристик, так как неконтролируемая частичная деградация исходных материалов способна существенно исказить результаты измерений электронной составляющей проводимости твердых электролитов.

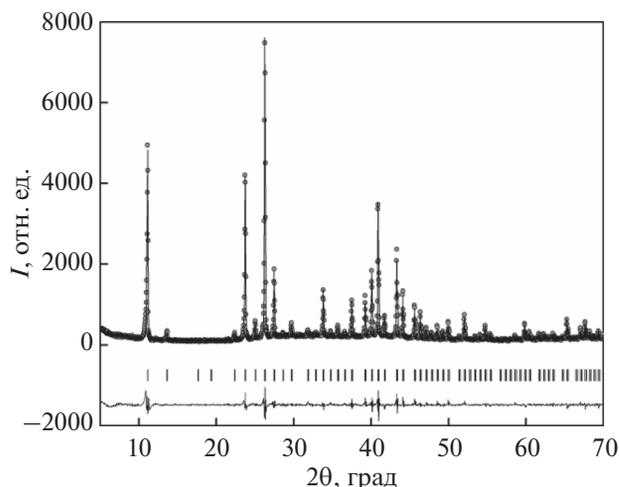
### Фазовый состав, морфология и физико-химические свойства

Дифрактограммы  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , полученных путем твердофазного синтеза, приведены на рис. 5 и 6, соответственно. Как видно из рисунков, в обоих случаях все наблюдаемые рефлексы соответствуют основной фазе. Рассчитанные параметры кристаллической структуры твердых электролитов приведены в табл. 1, где для сравнения представлены также литературные данные. Можно видеть, что полученные нами величины очень хорошо согласуются с результатами работ [6, 12]. Несколько завышенные структурные параметры, полученные авторами [11], по-видимому, следует отнести к высокой дефектности структуры электролита  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ , полученного механохимическим синтезом без последующего отжига.

При синтезе твердых растворов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  нельзя сделать заключение об однофазности полученного продукта только на основании данных рентгеновской дифракции, так как невозможно исключить присутствие аморфных примесных фаз в системе  $\text{CsI}-\text{AgI}-\text{AgBr}$ , очень склонной к стеклообразованию [5, 7]. Поэтому дополнительным контролем однофазности служили результаты дифференциального термического анализа, представленные на рис. 7. Как видно из рисунка, на кривой ДСК твердого электролита  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  нет никаких термических эффектов от  $-160^\circ\text{C}$  вплоть до температуры его инконгруэнтного плавления



**Рис. 5.** Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы твердого электролита CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub>. Штрихи – угловые положения Брэгговских рефлексов. Внизу – разность между расчетом и экспериментом.



**Рис. 6.** Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы твердого электролита RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Штрихи – угловые положения Брэгговских рефлексов. Внизу – разность между расчетом и экспериментом.

177°C, что надежно подтверждает, как однофазность синтезированного образца, так и основанные на измерениях проводимости в низкотемпературной области заключения авторов [6] об отсутствии полиморфных переходов у твердого электролита этого состава.

На кривой ДСК твердого электролита RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> в низкотемпературной области (ниже –60°C) наблюдаются два четко выраженных эндотермических эффекта (рис. 7), которые воспроизводятся как в режиме охлаждения, так и при последующих повторных измерениях в режимах нагрев–охлаждение. Они относятся к хорошо известным низкотемпературным фазовым переходам I рода, обусловленным перестройками кристаллической структуры RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> с переходом от α- к плохо проводящим β- и γ-модификациям [1, 20–22]. При более высоких температурах имеет место единственный эндотермический эффект с температурой начала около 236°C, который отвечает плавлению с разложением фазы RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Таким обра-

зом, и в этом случае результаты термического анализа подтверждают однофазность синтезированного твердого электролита.

Термохимические свойства твердых электролитов CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> суммированы в табл. 2. Полученные в данной работе значения температур фазовых переходов близки к литературным. Теплоты плавления CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> очень близки между собой. Для RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> полученная величина неплохо согласуется с данными работы [24]; для CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> такие сведения в литературе отсутствуют. Температуры полиморфных переходов RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> в пределах погрешности измерений совпадают с литературными, а их теплоты имеют тот же порядок величины. По-видимому, полученные в настоящей работе значения ΔH<sub>фпI</sub> можно считать более точными благодаря использованию современного высокочувствительного оборудования.

Из сопоставления термохимических свойств двух твердых электролитов очевидно, что для

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки и плотность твердых электролитов

Электролит	a, Å	V, Å <sup>3</sup>	d, г см <sup>-3</sup>		Литература
			расчет	эксперимент	
CsAg <sub>4</sub> Br <sub>2.5</sub> I <sub>2.5</sub>	10.964(1)	1317.9(1)	5.45	5.46	Данная работа [5, 6] [11]
	10.96	1316.5*	5.46*	5.49	
	10.9761(3)	1322.4(1)	5.43*		
RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	11.2456(3)	1422.2(1)	5.38	5.39	Данная работа [12, 22]
	11.24(2)	1420.0*	5.384	5.30	

\* Значения, рассчитанные по данным цитированных работ.

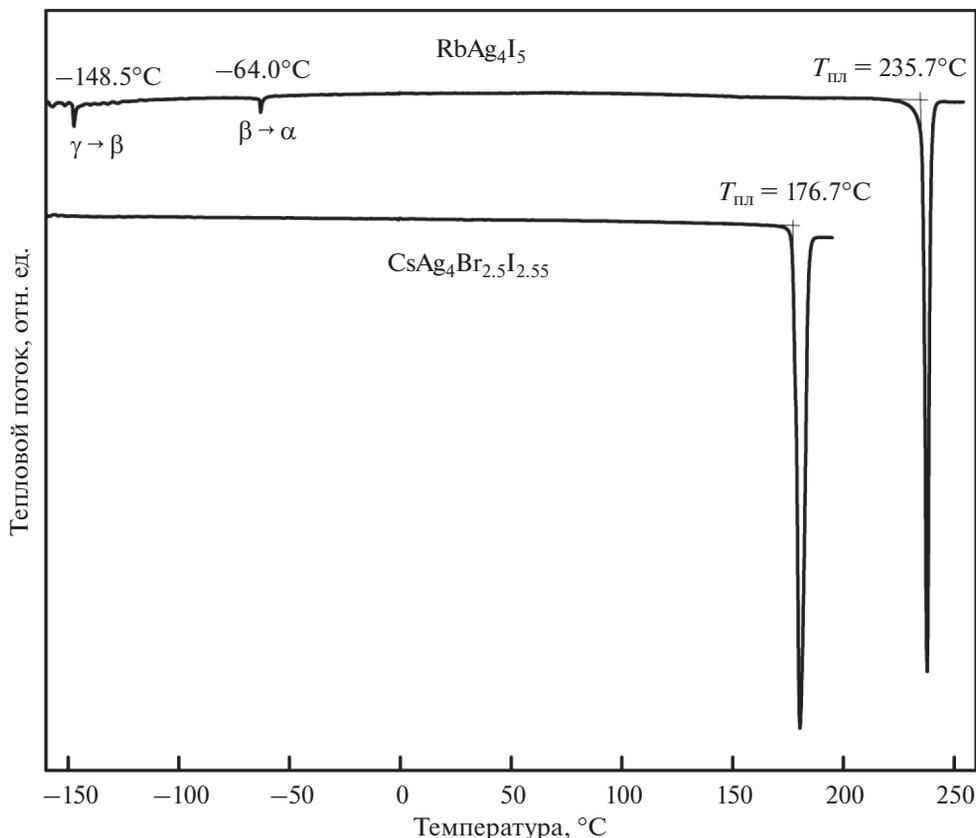


Рис. 7. Кривые ДСК твердых электролитов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , снятые в режиме нагрева.

низкотемпературных применений (например, в космической технике)  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  более предпочтителен благодаря отсутствию полиморфных переходов. В то же время,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  несколько более устойчив к нагреванию, так как обладает более высокой температурой плавления (разница составляет  $\sim 60^\circ\text{C}$ ).

Пикнометрическая плотность твердого электролита  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  составила  $5.46 \text{ г см}^{-3}$ , что очень близко к расчетному значению этой величины (табл. 1). Твердый электролит  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ха-

рактеризуется несколько меньшей величиной пикнометрической плотности  $5.39 \text{ г см}^{-3}$ , которая также очень близка к расчетной (табл. 1).

Морфологию порошков твердых электролитов характеризуют электронные микрофотографии, представленные на рис. 8. Как видно из рис. 8, отдельные частицы твердых электролитов имеют весьма сходную форму, однако размер гранул  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  заметно меньше, чем  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . По-видимому, замещение части ионов иода на бром

Таблица 2. Термохимические свойства твердых электролитов

Электролит	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}},$ кДж моль $^{-1}$	$T_{\beta \rightarrow \alpha}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha},$ кДж моль $^{-1}$	$T_{\gamma \rightarrow \beta}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\gamma \rightarrow \beta},$ кДж моль $^{-1}$	Литература
$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$	177 $175 \pm 5$	27.5	—	—	—	—	Данная работа [5]
$\text{RbAg}_4\text{I}_5$	236	28.1	-64	0.562	-149	0.582	Данная работа
			-65		-151		[20]
			-64.3	0.941	-151.4	0.799	[21]
	232 232	31.3					[23] [24]

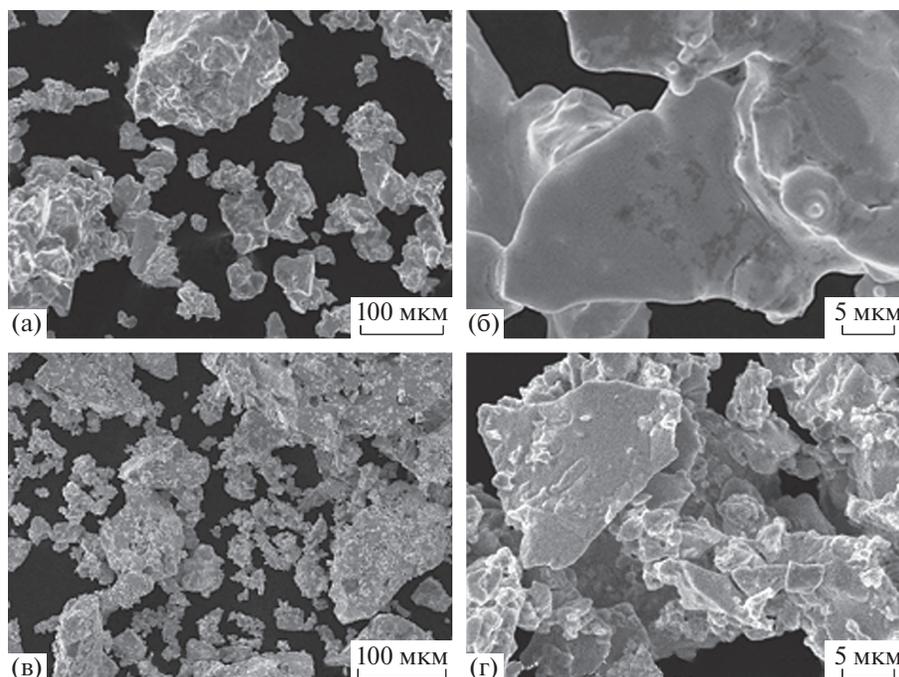


Рис. 8. Электронные микрофотографии порошков  $RbAg_4I_5$  (а, б) и  $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$  (в, г) при различных увеличениях.

делает кристаллиты более хрупкими, что облегчает их измельчение при перетирании в ступке.

Очень важным для практического использования достоинством твердого электролита  $RbAg_4I_5$  является высокая пластичность его кристаллов. Это позволяет не только получать высокоплотную (близкую к 100%) оптически прозрачную керамику путем обычного прессования при комнатной температуре и небольшом давлении, но и с легкостью изготавливать композиционную электродную массу с надежным контактом на межфазной границе. На рис. 9 представлена микрофотография поперечного скола таблетки  $RbAg_4I_5$  с припрессованными распределенными электродами из порошков  $Ag$  и  $RbAg_4I_5$ , которая иллюстрирует монолитность полученного трехслойного изделия.

Пластичность твердых электролитов семейства  $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$  в литературе не охарактеризована. Согласно полученным нами данным, изготовление плотных прессовок из порошка  $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$  требует несколько бóльших усилий (как отмечено в экспериментальной части, давление прессования должно быть в  $\sim 1.8$  раза выше), однако и в этом случае удается без спекания получить керамику  $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$  с плотностью, близкой к 100%. На рис. 10 приведена электронная микрофотография поперечного скола таблетки  $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$ , изготовленной путем прессования при комнатной температуре.

#### Электрохимические характеристики

Проводимость твердых электролитов  $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$  и  $RbAg_4I_5$  измеряли на постоянном токе четырехконтактным методом, что для высокопроводящих материалов дает более точные результаты по сравнению с импедансной спектроскопией. При измерении температурных зависимостей проводимости в интервале  $-60...+120$  ( $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$ ) и  $-50...+100^\circ C$  ( $RbAg_4I_5$ ) использо-

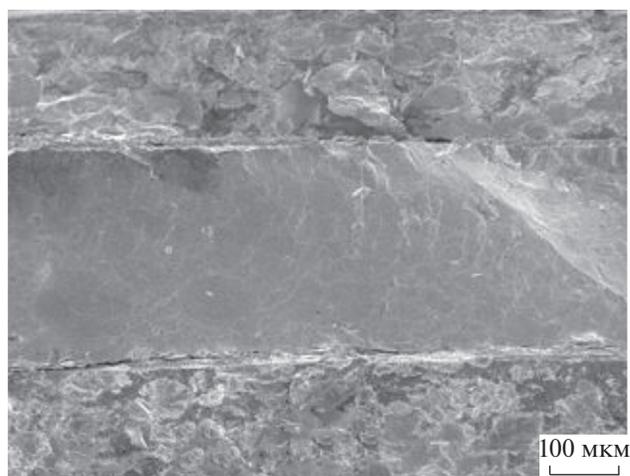


Рис. 9. Электронная микрофотография поперечного скола таблетки  $RbAg_4I_5$  (однородная масса в центре) с припрессованными распределенными электродами из порошка  $Ag$  и электролита (сверху и снизу).



Рис. 10. Электронная микрофотография поперечного скола таблетки  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ .

вали режим термоциклирования, предложенный Вальверде [18], когда начальной и конечной точкой служила комнатная температура ( $25^\circ\text{C}$ ). Температурные зависимости проводимости приведены на рис. 11. Можно видеть, что кривые нагрева и охлаждения хорошо укладываются на одну линию, а значения проводимости в начальной и конечной точке измерений совпадают. Это говорит о том, что измеренные величины  $\sigma_i$  близки к равновесным.

Кривые в координатах  $\ln(\sigma T) - 1/T$  (рис. 11) для обоих электролитов хорошо описываются линейными зависимостями; рассчитанные из них величины энергий активации проводимости ( $E_a$ ) при-

ведены в табл. 3. Прямолинейная форма зависимости для  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  полностью согласуется с видом кривой ДСК, приведенной на рис. 7, и указывает на отсутствие каких-либо фазовых переходов во всем изученном температурном диапазоне  $-50 \dots +120^\circ\text{C}$ . (Как известно [17, 25], ФП I проявляется на температурной зависимости проводимости в виде разрыва кривой, тогда как фазовый переход второго рода (ФП II) – в виде излома). В то же время, исходя из общепринятого мнения о термодинамической неустойчивости  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ниже  $27^\circ\text{C}$  и распаде этой фазы на  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  и  $\text{AgI}$ , основанного на данных работы [26], следовало бы ожидать характерного для ФП I разрыва на кривой вблизи  $27^\circ\text{C}$ . Однако этого еще никогда не наблюдалось (см., например, работы [18, 27]). На наш взгляд, имеющиеся данные ставят под вопрос устоявшееся представление о термодинамической природе наблюдаемой иногда [17] частичной дегградации твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ниже  $27^\circ\text{C}$ ; подобные сомнения были ранее высказаны Укше и Букун в монографии [28].

Кривая ионной проводимости для  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  лежит несколько ниже зависимости для  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (рис. 11), однако следует отметить, что в действительности разница невелика и не превышает  $0.12 \text{ См см}^{-1}$  во всем изученном диапазоне температур (табл. 3). Зависимость  $\ln(\sigma T) - 1/T$  для  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  описывается прямой линией во всем изученном температурном интервале (рис. 11). Следует подчеркнуть, что при  $-60^\circ\text{C}$  твердый электролит  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  все еще демон-

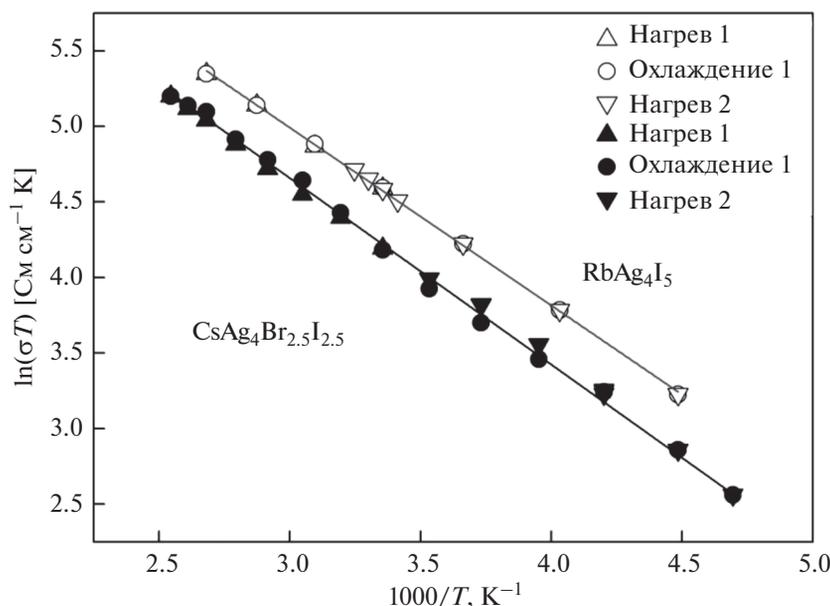


Рис. 11. Температурные зависимости проводимости твердых электролитов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Режим термоциклирования: ступенчатое повышение температуры от  $25^\circ\text{C}$  до максимального значения (нагрев 1), затем ступенчатое охлаждение до минимальной температуры (охлаждение 1) и последующий ступенчатый нагрев до  $25^\circ\text{C}$  (нагрев 2).

**Таблица 3.** Электрохимические характеристики твердых электролитов CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>

Электролит	$\sigma_i, \text{См см}^{-1}$				$E_a, \text{кДж моль}^{-1}$	$\sigma_{el}, \text{См см}^{-1}$ (25°C)	$E_{ox}, \text{В}$
	100°C	25°C	-20°C	-50°C			
RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	0.56	0.33	0.18*	0.11	9.8 ± 0.1	2 × 10 <sup>-8</sup>	0.63
CsAg <sub>4</sub> Br <sub>2.5</sub> I <sub>2.5</sub>	0.44	0.22	0.13	0.08	10.3 ± 0.1	3 × 10 <sup>-9</sup>	0.77

\* При -25°C.

стрирует суперионную проводимость. Полученные нами величины проводимости близки к результатам Личковой и Деспотули с соавторами [5–8]. Как показано в работе [6], уникально высокая ионная проводимость сохраняется вплоть до -193°C, что обусловлено отсутствием у CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> каких-либо фазовых переходов ниже температуры плавления (рис. 7) и очень маленькой энергией активации проводимости (10.3 кДж моль<sup>-1</sup>). В то же время, известно, что транспортные свойства RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> резко ухудшаются ниже -60°C вследствие полиморфных превращений [12, 22]. Транспортные характеристики исследуемых твердых электролитов суммированы в табл. 3.

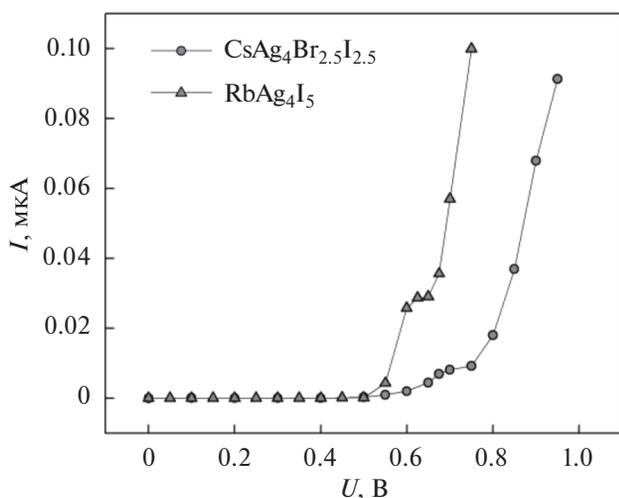
Важной характеристикой твердых электролитов, используемых в химических источниках тока, является электронная составляющая электропроводности, так как наличие заметной шунтирующей проводимости в электрохимической ячейке ведет к ее саморазряду. Кроме того, необходимо знать величину потенциала окисления твердого электролита, т. к. она накладывает ограничения на используемые в сочетании с ним электродные материалы. Согласно литературным данным, элек-

трохимическая устойчивость RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> ограничена величиной  $E_{ox} = 0.65–0.67 \text{ В}$  относительно металлического серебряного электрода [18, 29], а электронная проводимость варьируется в широком интервале от 10<sup>-11</sup> до 10<sup>-8</sup> [12, 18, 28, 29]. Для твердых растворов CsAg<sub>4</sub>Br<sub>3-x</sub>I<sub>2+x</sub> данных о величине потенциала окисления и вкладе электронной проводимости в литературе не обнаружено.

Эти важные сведения могут быть получены из вольт-амперных характеристик твердых электролитов, приведенных на рис. 12. Для их построения использовали методику пошаговой поляризации [18] и электрохимические ячейки, представленные на рис. 3. Расчет величины  $\sigma_{el}$  проводили в пределах области плато на кривой ВАХ (100–500 мВ) с преобладающим диффузионным переносом электронов и пренебрежимо малым вкладом дырочной проводимости (в соответствии с анализом, приведенным в работе [18]). Согласно полученным данным, электронная проводимость обоих твердых электролитов пренебрежимо мала по сравнению с ионной (табл. 3). Величину  $E_{ox}$  оценивали по пересечению продолжения линии плато и касательной к последнему участку ВАХ с резким ростом стационарного тока, обусловленным окислительным разложением электролита. Как видно из рис. 12, твердый электролит CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> обладает заметно более высокой электрохимической устойчивостью, чем RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием оригинальной методики твердофазного синтеза получен твердый электролит CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> в виде однофазного продукта высокой чистоты. Его физико-химические и электрохимические характеристики сопоставлены со свойствами суперионного проводника RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, также полученного путем твердофазного синтеза. Прямыми измерениями методом ДСК подтверждено отсутствие каких-либо фазовых переходов первого рода у CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> ниже температуры плавления (177°C) вплоть до -160°C при сохранении суперионного характера проводимости с  $E_a = 10.3 \pm 0.1 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Кроме того, твердый электролит CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> обладает повы-



**Рис. 12.** Зависимость стационарного тока от приложенной к ячейке (-) Ag|CsAg<sub>4</sub>Br<sub>2.5</sub>I<sub>2.5</sub> (или RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>)|Ti (+) разности потенциалов.

шенной электрохимической устойчивостью по сравнению с  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и характеризуется потенциалом окисления 0.78 В. Это делает его перспективным электролитическим материалом для использования в химических источниках тока и низкотемпературных применений.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и Государственным заданием Института проблем химической физики РАН по теме № 0089-2019-0007 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119061890019-5).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А., Носенко, С.В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . *Электрохимия*. 1990. Т. 26. С. 1524. [Despotuli, A.L., Lichkova, N.V., Minenkova, N.A., and Nosenko, S.V., Preparation and certain properties of  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  and  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  thin film solid electrolytes, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1990, vol. 26, p. 1364.]
2. Толстогузов, А.Б., Белых, С.Ф., Гололобов, Г.П., Гуров, В.С., Гусев, С.И., Суворов, Д.В., Таганов, А.И., Fu, D.J., Ai, Z., Liu, C.S. Ионные источники на твердых электролитах для аэрокосмического применения и ионно-лучевых технологий (обзор). *Приборы и техника эксперимента*. 2018. № 2. С. 5. [Tolstoguzov, A.B., Belykh, S.F., Gololobov, G.P., Gurov, V.S., Gusev, S.I., Suvorov, D.V., Taganov, A.I., Fu, D.J., Ai, Z., and Liu, C.S., Ion-beam sources based on solid electrolytes for aerospace applications and ion-beam technologies (Review), *Instruments and Experimental Techniques*, 2018, vol. 61, no. 2, p. 159.] <https://doi.org/10.7868/S0032816218020106>
3. Деспотули, А.Л., Андреева, А.В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы. *Рос. нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 89. [Despotuli, A.L. and Andreeva, A.V., Nanoionics: New materials and supercapacitors, *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, no. 7–8, p. 506.] <https://doi.org/10.1134/S1995078010070116>
4. Owens, B.V., Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century, *J. Power Sources*, 2000, vol. 90, p. 2. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00436-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00436-5)
5. Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А., Шахлевич, К.В. Ионная проводимость твердых электролитов в двух- и трехкомпонентных стеклообразующих системах  $\text{AgX}-\text{CsX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1636. [Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Minenkova, N.A., and Shakhlevich, K.V., Ionic conductivity of solid electrolytes in two- and three-component glass-forming systems  $\text{AgX}-\text{CsX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), *Elektrokhimiya* (in Russian), 1989, vol. 25, p. 1465.]
6. Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А. Новые высокопроводящие твердые электролиты:  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ,  $0.25 \leq x \leq 1$ . *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 9. С. 242. [Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Lichkova, N.V., and Minenkova, N.A., New High Conductive  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  ( $0.25 < x < 1$ ) Solid Electrolytes, *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrad) (in Russian), 1989, vol. 31, no. 9, p. 242.]
7. Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., and Minenkova, N.A., Superionic glasses based on silver and caesium monogalides, *Materials Science Forum*, 1991, vol. 67–68, p. 601. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.67-68.601>
8. Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А. Твердый электролит. Пат. RU 1697573 С. Н01М 6/18 (1995.01) (Россия), 1989. [Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., and Minenkova, N.A., Solid electrolyte, Patent RU 1697573 P. H01M 6/18 (1995.01) (Russia), 1989.]
9. Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В. Ионистор. Пат. RU 2012105 С1, МПК Н01М 6/18 (Россия), 1991. [Despotuli, A.L. and Lichkova, N.V., Ionistor, Patent RU 2012105 C1, IPC H01M 6/18 (Russia), 1991.]
10. Zuo, W.B., Pelenovich, V.O., Tolstogousov, A.B., and Fu, D.J., Mechano-chemical synthesis of crystalline superionic conductors  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  ( $0 < x < 1$ ) and their silver-conducting properties, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 668, p. 012021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/668/1/012021>
11. Abudouwufu, T., Zuo, W., Pelenovich, V., Zhang, X., Zeng, X., Tolstoguzov, A., Zou, C., Tian, C., and Fu, D., Crystal structure and ion transport properties of solid electrolyte  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  ( $0 < x < 1$ ), *Solid State Ionics*, 2021, vol. 364, p. 115634. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115634>
12. Geller, S., Crystal structure of the solid electrolyte,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , *Science*, 1967, vol. 157, no. 3786, p. 310. <https://doi.org/10.1126/science.157.3786.310>
13. Takahashi, H. and Tamaki, S., Phase equilibria of  $\text{AgI}-\text{AgBr}$  system, *Solid State Ionics*, 1984, vol. 14, p. 107.
14. Карякин, Ю.В., Ангелов, Н.Н. Чистые химические вещества, М.: Химия, 1974. 408 с. [Karyakin, Yu.V. and Angelov, I.I., *Pure Chemical Substances* (in Russian), M.: Chemistry, 1974. 408 p.]
15. Rodríguez, Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, 1993, vol. 192, no. 1–2, p. 55. [https://doi.org/10.1016/09214526\(93\)90108I](https://doi.org/10.1016/09214526(93)90108I)
16. Rycerz, L., Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 113, p. 231. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0>
17. Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. Ионика твердого тела, в 2 т. Т. 1, СПб.: Изд-во СПбУ, 2000. 616 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V. *Solid state Ionics*,

- in 2 vols. (in Russian), vol. I, St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg University, 2000. 616 p.]
18. Valverde, N., Thermodynamic stabilization of the solid electrolyte  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, 1980, vol. 127, no. 11, p. 2425. <https://doi.org/10.1149/1.2129487>
  19. Бушкова, О.В., Резницких, О.Г., Ярославцева, Т.В., Попов, Н.А., Непомилуев, А.М., Новиков, Д.В., Добровольский, Ю.А. Способ получения твердого электролита. Пат. 2720349 (Россия), 2019. [Bushkova, O.V., Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Popov, N.A., Nepomiluev, A.M., Novikov, D.V., and Dobrovolsky, Yu.A., Method of obtaining a solid electrolyte, Patent 2720349 (Russia), 2019.]
  20. Genossar, J., Gordon, A., Steinits, M.O., and Well, R., Anomalous thermal expansion at phase transitions of  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , *Solid State Commun.*, 1981, vol. 40, p. 253. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90752-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90752-3)
  21. Johnston, W.V., Wiedersich, H., and Lindberg, G.W., Heat capacity, transformations, and thermal disorder in the solid electrolyte  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, no. 9, p. 37393747. <https://doi.org/10.1063/1.1672588>
  22. Owens, B.B. and Argue, G.R., High-conductivity solid electrolytes:  $\text{MAg}_4\text{I}_5$ , *Science*, 1967, vol. 157, p. 308. <https://doi.org/10.1126/science.157.3786.308>
  23. Owens, B.B. and Skarstad, P.M., Ambient temperature solid state batteries, *Solid State Ionics*, 1992, vols. 53–56, p. 665. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90444-T](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90444-T)
  24. Johnson, K.E., Sime, S.J., and Dudley, J., Drop calorimetric determination of enthalpy content of the systems  $\text{AgI} + \text{MI}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, (\text{CH}_3)_4\text{N}$ ), *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.*, 1972, vol. 68, p. 2015. <https://doi.org/10.1039/F19726802015>
  25. Бурмакин, Е.И. *Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов*, М.: Наука, 1992. 363 с. [Burmakin, E.I., *Solid electrolytes with conductivity by alkali metal cations* (in Russian), М.: Nauka, 1992. 363 p.]
  26. Topol, L.E. and Owens, B.B., Thermodynamic studies in the high-conducting solid systems rubidium iodide-silver iodide, potassium iodide-silver iodide, and ammonium iodide-silver iodide, *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, no. 6, p. 2106. <https://doi.org/10.1021/j100852a038>
  27. García, C., Franco, J.I., López, J.C., Tonazzi, N.E., and Walsøe de Reca, Conductivity behavior of  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , *Solid State Ionics*, 1983, vols. 9–10, p. 1233.
  28. Укше, Е.А., Букун, Н.Г. *Твердые электролиты*, М.: Наука, 1977. С. 50–51.
  29. De Rossi, M., Pistoia, G., and Scrosati, B., Reversible solid-state battery with  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  as electrolyte, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci.*, 1969, vol. 116, no. 12, p. 1642.

УДК 544.6

## СМЕСЬ ФОСФОРНО-ВАНАДИЕВО-МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТОДНЫЙ РЕДОКС-МЕДИАТОР ГИБРИДНОГО ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2022 г. Л. З. Абунаева<sup>а, \*</sup>, Е. А. Рубан<sup>б</sup>, М. А. Мячина<sup>а</sup>, П. А. Локтионов<sup>а, б</sup>, Д. Э. Вераксо<sup>а</sup>,  
А. А. Пустовалова<sup>а</sup>, М. М. Петров<sup>а</sup>, Д. В. Конев<sup>б, \*\*</sup>, Н. Н. Гаврилова<sup>а</sup>, А. Е. Антипов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: abunaeva\_lily@mail.ru

\*\*e-mail: dkfrvzh@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2022 г.

Водородно-воздушный топливный элемент (ТЭ) — это один из самых перспективных видов химических источников тока с широким кругом применений. Однако для проведения целевой реакции с катодной стороны ТЭ требуется использование дорогостоящих катализаторов платиновой группы, что значительно повышает стоимость установки. Один из способов обойти эти ограничения — это применение молекул редокс-медиаторов, которые могут электрохимически восстанавливаться без значительных перенапряжений на поверхности катодов без каталитических слоев, а потом химически окисляться кислородом в объеме отдельного реактора. В данной работе была синтезирована смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот и оценены перспективы ее использования в качестве редокс-медиатора с катодной стороны водородно-воздушного топливного элемента. Редокс-поведение смеси было систематически исследовано путем анализа циклических вольтамперограмм, полученных при различных pH и скоростях развертки потенциала. Далее смесь была испытана в качестве католита разрядной ячейки гибридного источника тока, сочетающего принципы H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> топливного элемента и ванадиевой проточной редокс-батареи. Разрядная мощность такой ячейки при температурах 25 и 50 °C составила 30.3 и 34.9 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Кроме того, была оценена возможность регенерации редокс-медиатора кислородом. Максимальный ток регенерации достигал 0.7 А. Совокупность полученных данных показывает перспективность использования синтезированной смеси в качестве редокс-медиатора гибридного ТЭ.

**Ключевые слова:** топливный элемент, редокс-медиатор, редокс-регенерируемый катод, полиоксометаллат, проточная редокс-батарея, гибридный источник тока

DOI: 10.31857/S0424857022100036

### ВВЕДЕНИЕ

Полиоксометаллаты (ПОМ) это класс неорганических соединений, представляющих собой полианионы сложной геометрии, включающие в себя атомы переходных металлов [1]. Многообразие структур, а также широкие возможности модификации позволяют подбирать и получать соединения с требуемыми свойствами.

Гидролиз анионов некоторых металлов (например, молибдена, вольфрама, ванадия) в высших степенях окисления приводит к образованию многокислотных анионов (конденсированными ПОМ), называемых изополианионами. Структура соединений представлена тетраэдрами и октаэдрами, расположенными таким образом, что изополианион теряет способность гидролизироваться. Однако внутри трехмерной структуры остаются пустоты, в которые возможно включение посторонних атомов с образованием гетерополианионов. Соотношение числа ионов металла полианиона и ионов гетерополианионов, а также их взаимное расположение определяют конкретные виды структур ПОМ. В настоящее время к отдельно выделенным относятся структуры Кеггина [X<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, структуры Доусона (производные от структур Кеггина) [X<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup>, структуры Андерсона [X(OH)<sub>6</sub>M<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>3-</sup>, где X — гетероатом, М — включенный атом, называемый аддентом, О — кислород [1, 2]. Соединения перечисленных типов представляют большой интерес из-за их высокой растворимости (в том числе в

органических растворителях), термической стабильности, большой вариативности состава, а также особенностей окислительно-восстановительных свойств.

Особенным вниманием пользуются соединения со структурой Кеггина и их производные в силу их высокой устойчивости, обусловленной особенностями геометрии, защищающей гетероатом от внешнего воздействия. Высокоорганизованная система представляет собой соединение четырех фрагментов  $[M_3O_{10}]$ , связанных между собой гетероатомом, занимающим центральное положение. В роли гетероатома может выступать порядка 50 элементов [1]. Свойства гетероатома влияют на взаимное расположение фрагментов системы за счет влияния на характеристики связи М–О. Соединения со структурой Кеггина демонстрируют высокую кислотность по Бренстеду, хорошие каталитические и сокаталитические свойства [2]. Благодаря этому возможно их применение в топливных элементах.

Существует множество работ, посвященных изучению ПОМ типа Кеггина в роли модифицирующих добавок для каталитических покрытий катодов ТЭ [3–6]. ПОМ типа Кеггина склонны к необратимой адсорбции на поверхности углеродных материалов и металлов [7]. Поэтому модифицирование электродов на основе углеродных материалов производится различными методами, включающими сложные технологии нанесения наночастиц и создания композитов, что позволяет добиться не только уменьшения загрузки драгоценных металлов, но и увеличения каталитической активности электродных материалов, а следовательно, и удельной мощности топливных элементов. Например, введение  $H_5PV_2Mo_{10}O_4$  в катализатор Pt/C с образованием композитного электрода приводит к увеличению удельной мощности топливного элемента в десятки раз [4].

Кроме этого ряд работ посвящен изучению модификации катионообменных мембран [8–12]. Введение гетерополикислот в структуру материала позволяет значительно улучшить его химическую стабильность при рабочих температурах ТЭ, повысить протонную проводимость, а также поддерживать влагосодержание в мембране.

Наконец благодаря структуре ПОМ, обеспечивающей высокую скорость редокс-реакций, их можно применять в качестве жидких химически-регенерируемых медиаторов кислородной реакции в водородно-воздушном топливном элементе [13]. В отличие от примеров выше, где ПОМ используются как сокаталлизаторы непосредственно на поверхности электрода, здесь они в жидкой фазе обеспечивают преобразование прямой каталитической реакции восстановления кислорода на катоде в опосредованную: на поверхности катода происходит гетерогенная реак-

ция восстановления ПОМ, а в объеме раствора – гомогенная реакция обратного окисления ПОМ кислородом. Такой подход позволяет отказаться от дорогостоящего катализатора, значительно снижая стоимость установки и разрывая зависимость ее характеристик от состояния каталитического слоя. По этим причинам подход считается перспективным, несмотря на сопутствующие осложнения в конструкции топливного элемента и фактическое преобразование его в гибридный источник тока, сочетающий в своей конструкции принципы топливного элемента и проточной редокс-батареи [14].

Существует ряд требований к потенциальному редокс-медиатору: высокая растворимость, стабильность в широком диапазоне pH, химическая стабильность различных редокс-форм, большая скорость реакции регенерации, а также доступность. Формулирование четких требований к составу соединения затруднены их большим разнообразием и малым числом исследований в данном направлении.

Известно об исследовании ванадий-замещенных фосфорно-молибденовых гетерополикислот состава  $H_{3+n+2m}PmO_{12-n-m}V_n^V V_m^{IV} O_{40}$ ,  $1 \leq n \leq 4$  и  $0 \leq m \leq 4$  (ФМ-ПОМ). В работе [15] было изучено электрохимическое поведение коммерческих  $H_3PmO_{12}O_{40}$ ,  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ ,  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$  при разных температурах и показано, что наибольшие перспективы в качестве католита гибридного топливного элемента проявляет  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ . В работе [16] была синтезирована смесь, содержащая  $H_3PV_3Mo_9O_{40}$ ,  $H_7PV_4Mo_8O_{40}$  и свободный  $V^{+5}$ , которая была испытана в качестве католита редокс-медиаторного  $H_2/O_2$  топливного элемента при температуре 80°C. Была охарактеризована скорость процесса регенерации, а также изучено влияние средней степени окисления ванадия в составе ПОМ на мощностные характеристики ТЭ.

Данная работа посвящена систематическому исследованию свойств редокс-медиатора гибридного топливного элемента на основе ФМ-ПОМ, которым ранее не было уделено должное внимание. Проведена серия синтезов, полученные соединения охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при различных pH, что позволяет оценить обратимость протекающих редокс-реакций. Также представлены результаты испытаний в опытном топливном элементе гибридного типа с жидким катодным и газовым анодным контурами при повышенной и комнатной температурах, оценен ток регенерации и удельная мощность. Дополнительные исследования, проведенные при комнатной температуре, позволяют более реалистично оценить возможность использования редокс-медиаторов на основе ПОМ в гибридных устройствах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез католита*

Синтез 0.3 М ФМ-ПОМ проводился в соответствии с патентом [17]. В трехгорлую колбу 250 мл, оборудованную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, поочередно при перемешивании загружалась ортофосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , “ч.”, Химмед, массовая концентрация 85%), пентаоксид ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ , 99.6%, Sigma-Aldrich) и тридистиллированная вода. В полученную суспензию одной навеской вводилась молибденовая пудра (Mo, “ч.”, Химмед), затем смесь нагревалась до кипения ( $100^\circ\text{C}$ ) и выдерживалась в течение часа до приобретения темно-синего цвета. Затем система охлаждалась до  $80^\circ\text{C}$  и при поддержании данной температуры через герметично подсоединенную трубку в течение 8 ч осуществлялся барботаж газообразным кислородом при перемешивании. Барботаж проводили до перехода соединения в полностью окисленную форму, который диагностировали по изменению цвета до насыщенного оранжево-желтого. После завершения барботажа и остывания продукт отфильтровывался на стеклянном фильтре и разбавлялся в мерной колбе до заданной концентрации путем доведения до метки тридистиллированной водой. Контроль концентрации проводился путем сравнения измеренной плотности с калибровочной кривой из литературных источников [16]. Плотность полученного образца составила  $1.365 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ . В соответствии с исходной методикой концентрации 0.3 М соответствует плотность раствора  $1.369 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ . В результате синтеза получен продукт состава  $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$ , содержащий примесь свободных  $\text{VO}_2^+$ -ионов, не включенных в состав ПОМ.

### *Исследование*

#### *физико-химических свойств католита*

Исследование электрохимических свойств методом ЦВА проводилось в стеклянной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в экранированной от внешних электромагнитных полей клетке Фарадея. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод (диск, диаметр 3 мм), вспомогательный электрод выполнен из платины, электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3.5 М  $\text{KCl}$ ). Измерение проводилось в инертной среде с использованием линии Шленка в нескольких фоновых электролитах: серной кислоте (0.1 М, приготовление из серной кислоты,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , “х. ч.”, СигмаТек, массовая концентрация 95%), ортофосфорной кислоте (0.1 М), универсальной буферной смеси (рН 1.81–4.35) [18]. Концентрация ПОМ во всех измерения составила

1 ммоль/л, диапазон напряжений 0.2–0.8 В, скорости развертки от 25 до 1000 мВ/с.

### *Испытания гибридного топливного элемента*

Мембранно-электродный блок для испытания синтезированного католита включал мембрану Nafion 211 с активной площадью  $4 \text{ см}^2$ . Катодная сторона представлена электродом из 3 листов углеродной бумаги Sigracet 39AA (активная площадь  $4 \text{ см}^2$ ) и токосъемной пластины из графита (3 мм). Анодная сторона представлена комбинированным электродом, включающим 1 лист бумаги Freudenberg H24C8 с нанесенным катализатором Pt/C (1 мг Pt/ $\text{см}^2$ ) и 2 листа Sigracet 39AA, и токосъемными пластинами из уплотненной графитовой фольги (1 мм). В ячейке реализовано проточное поле типа серпантин. Принцип изготовления и сборки аналогичен методике, представленной в [19].

Электровосстановление раствора ПОМ проводилось в гальваностатическом режиме. На катод подавался раствор, предварительно нагретый до  $80^\circ\text{C}$  (скорость подачи 100 мл/мин). На анод непрерывно подавался увлажненный водород (5 л/ч). В процессе нагревания регистрировались величины напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) ячейки.

Регенерация осуществлялась химически за счет воздействия газообразного кислорода. Для этого проводилось электровосстановление католита при  $25^\circ\text{C}$ , при 0.4 В вплоть до снижения тока до стационарного значения, после которого раствор нагревался до  $80^\circ\text{C}$  и барботировался газообразным кислородом при непрерывной циркуляции через катодный полуэлемент. Параллельно производилась непрерывная регистрация НРЦ ячейки.

Поляризационные кривые регистрировались при помощи линейной развертки напряжения от НРЦ до 5 мВ со скоростью развертки 20 мВ/с при непрерывной подаче электроактивных сред.

Во всех экспериментах использовался потенциостат-гальваностат Autolab 302N FRA (Metrohm, Нидерланды).

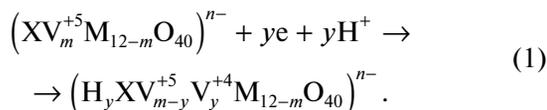
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Анализ ЦВА*

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы для синтезированного ФМ-ПОМ, полученные при различных значениях рН в интервале от 0.7 до 4.35.

Большинство полученных зависимостей (кривые 1, 2, 6, 5) имеют схожий вид. Так, на кривой 1 наблюдается пара хорошо разрешенных редокс-пиков: пик восстановления расположен в области 340 мВ, а пик окисления — 450 мВ. Формальный

потенциал данной пары редокс-пиков  $E_{1/2} = 395$  мВ отн. Ag/AgCl-электрода сравнения, что в пересчете на шкалу стандартного водородного электрода (СВЭ) дает  $E_{1/2} = 600$  мВ. Эта пара пиков соответствует редокс-превращению  $V^{+4}/V^{+5}$  атомов ванадия в составе молекул ФМ-ПОМ, протекающего в соответствии с уравнением:



Формальный потенциал этой пары значительно смещен относительно стандартного потенциала редокс-пары  $V^{+4}/V^{+5}$  из-за пониженного pH исследуемого раствора (для кривой 1 – это 1.81), а также того факта, что электроактивные атомы ванадия включены в сложную структуру молекулы ПОМ. Аналогичное смещение наблюдалось, например, и для 0.1 М  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$  [15]. Также необходимо отметить, что величина пика восстановления для кривой 1 примерно в два раза превышает пик окисления. Это может свидетельствовать о том, что исследуемая реакция протекает по механизму, сочетающему электрохимическую и химическую стадии (ЕС-механизм), т.е. молекула ПОМ, содержащая окисленную форму ванадия  $V^{+5}$  вступает не только в фарадеевскую реакцию восстановления, но и в постороннюю реакцию окисления.

Как видно из рис. 1, с повышением pH ЦВА зависимости претерпевают изменения: редокс-пики смещаются в катодную область. При этом зависимость формального потенциала редокс-перехода ФМ-ПОМ от величины pH в исследованном диапазоне носит линейный характер, и с уменьшением pH на единицу величина  $E_{1/2}$  в среднем уменьшается на 44 мВ, что хорошо сочетается с уравнением (1), в соответствии с которым в каждую редокс-реакцию вовлечено одновременно  $x$  электронов и  $x$  протонов  $H^+$ .

Наконец, с увеличением pH наблюдается не только смещение редокс-пиков, но с преодолением определенного предела по значениям – еще и изменение характера зависимости. Так, на кривой 3 (pH 3.29) уже не разрешается пик восстановления и практически неразличим пик окисления, а на кривой 4 (pH 4.35) уже полностью отсутствуют какие-либо редокс-пики. Это может объясняться не только смещением положения пиков с изменением pH, но еще и химической деградацией молекул ФМ-ПОМ или же потерей ими редокс-свойств.

Также важно отметить, что для всех исследованных значений pH расстояние между редокс-пиками превышает 100 мВ (наименьшая величина наблюдается для линии 1 – 110 мВ). Это говорит о том, что в исследованном диапазоне pH

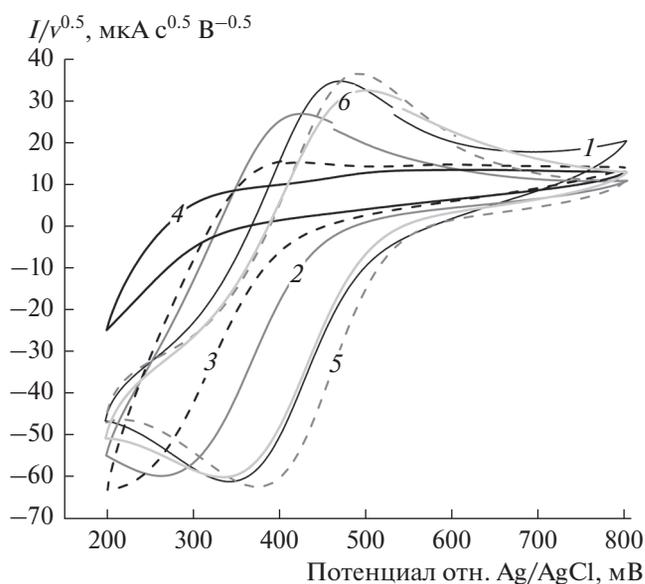
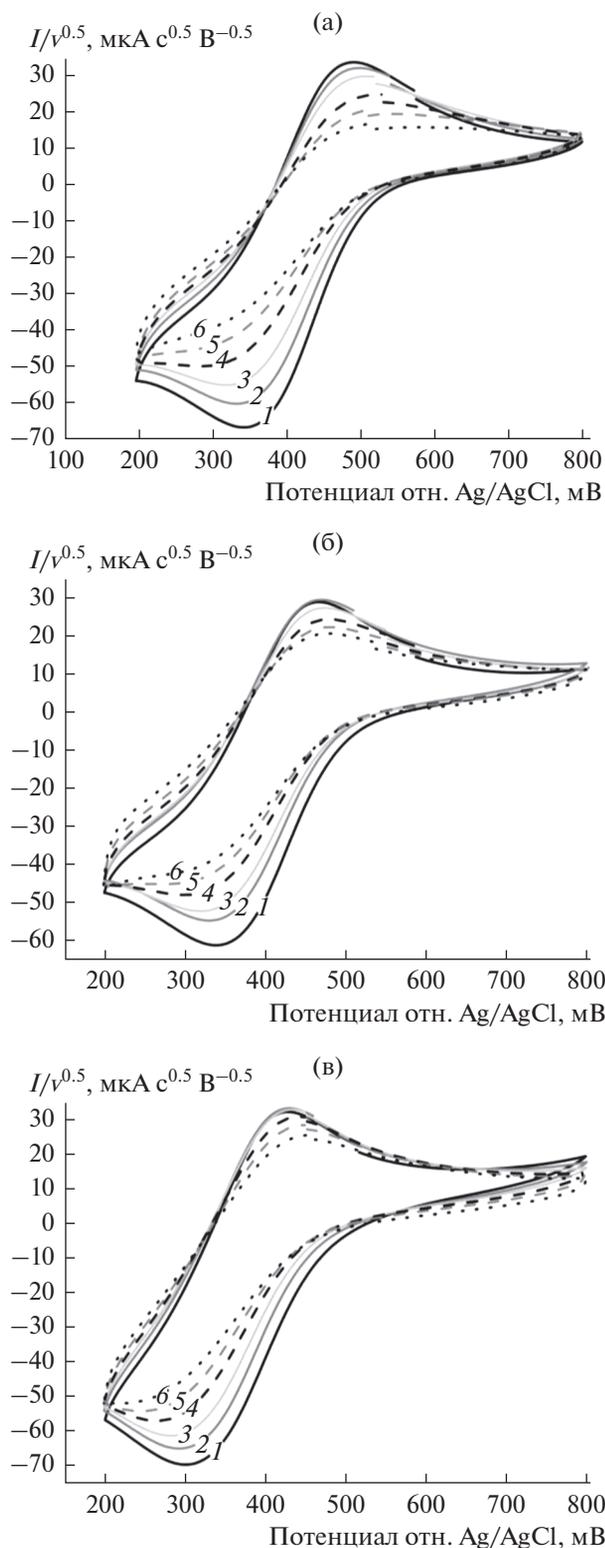


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ФМ-ПОМ в универсальной буферной смеси с pH 1.81 (1), pH 2.56 (2), pH 2.39 (3), pH 4.35 (4), 0.1 М  $H_3PO_4$  (5), 0.1 М  $H_2SO_4$  (6). Скорость развертки 50 мВ/с. Номер цикла в каждом измерении – 2.

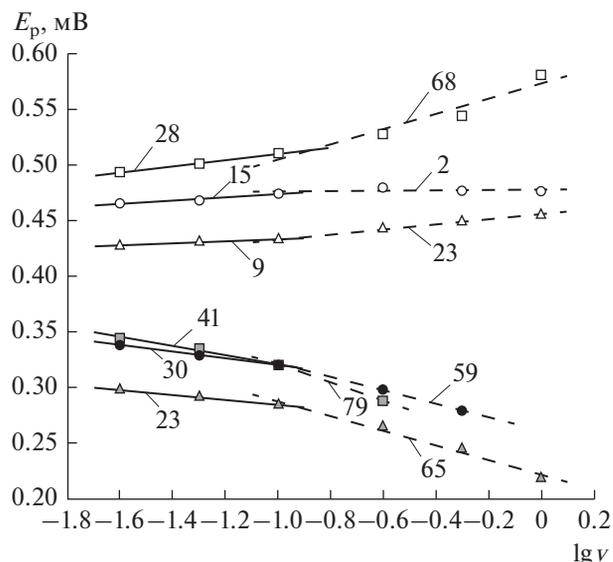
ФМ-ПОМ не показывает обратимого редокс-отклика. Для того чтобы более подробно изучить редокс-поведение синтезированного соединения и оценить перспективы его использования в качестве редокс-медиатора, была проведена серия измерений ЦВА при различных скоростях сканирования в интервале значений от 25 до 100 мВ/с. Результаты измерений для pH 0.7, 1.89, 2.36 приведены на рис 2.

Видно, что на качественном уровне кривые претерпевают аналогичные изменения с увеличением скорости сканирования  $v$  в независимости от величины pH. При возрастании  $v$  увеличивается расстояние между редокс-пиками, что обусловлено прежде всего заметным смещением пика восстановления в катодную область, а также уже менее заметным смещением пика окисления в анодную сторону. При этом форма редокс-пиков остается практически неизменной за исключением того, что с увеличением скорости развертки постепенно уменьшается величина силы тока, отнормированная на  $v^{0.5}$ .

На рис. 3 приведены данные о положении редокс-пиков в зависимости от логарифма скорости развертки  $\lg v$ , полученные при обработке кривых с рис. 2. Характер зависимости потенциала пика восстановления от  $\lg v$  практически не меняется с повышением pH (см., точки со сплошным заполнением на рис. 3). При малых скоростях развертки (25, 50 и 100 мВ/с) зависимость  $E_{red}(\lg v)$  носит линейный характер с угловым коэффициентом около 25–40 мВ/декаду, что соот-



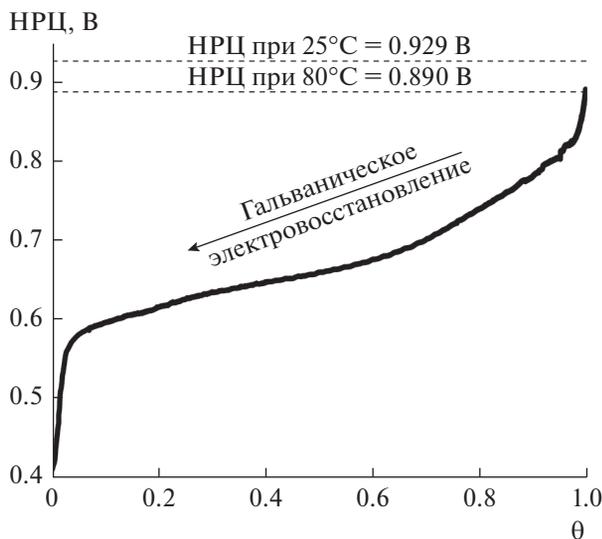
**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы ФМ-ПОМ в универсальной буферной смеси с рН 0.7 (а) 1.89 (б) 2.36 (в) при скоростях развертки 25 (1), (2), 100 (3), 250 (4), 500 (5), 1000 мВ/с (6). Номер цикла в каждом измерении – 2.



**Рис. 3.** Зависимость потенциалов пиков окисления и восстановления от логарифма скорости развертки. Значения рН обозначены: квадрат – 0.7; круг – 1.89; треугольник – 2.36. Закрашенные фигуры соответствуют пикам восстановления, численно обозначена величина наклона.

ответствует механизму реакции  $EC_{irr}$ , где  $E$  – электрохимическая стадия реакции,  $C_{irr}$  – необратимая химическая стадия реакции. Это сочетается с упомянутой выше асимметрией в интенсивности редокс-пиков (см. рис. 1). При увеличении скорости развертки линейный вид зависимости  $E_{red}(lgv)$  сохраняется, но угловой коэффициент постепенно увеличивается до величины около 60–80 мВ/декаду, что в свою очередь уже говорит о переходе от  $EC_{irr}$ -механизма к  $E_{irr}$ -механизму, т.е. проявляется собственная необратимость реакции окисления/восстановления ФМ-ПОМ, которая выше предсказывалась на основании большого расстояния между редокс-пиками на ЦВА-зависимостях. Аналогичное поведение наблюдается и для зависимости  $E_{ox}(lgv)$  при рН 0.7. С повышением же рН ее характер несколько меняется – все так же сохраняется линейный вид зависимости, но ее угловой коэффициент значительно уменьшается, а также не наблюдается столь заметного перехода между режимами  $EC_{irr}$  и  $E_{irr}$  с повышением скорости развертки. Причины такого поведения требуют дополнительных исследований.

Таким образом, по результатам систематического изучения электрохимических свойств ФМ-ПОМ с помощью метода ЦВА при варьировании рН и скорости развертки было показано, что редокс-поведение синтезированного материала определяется парой  $V^{+4}/V^{+5}$ . Однако, наблюдаются существенные отличия от случая истин-



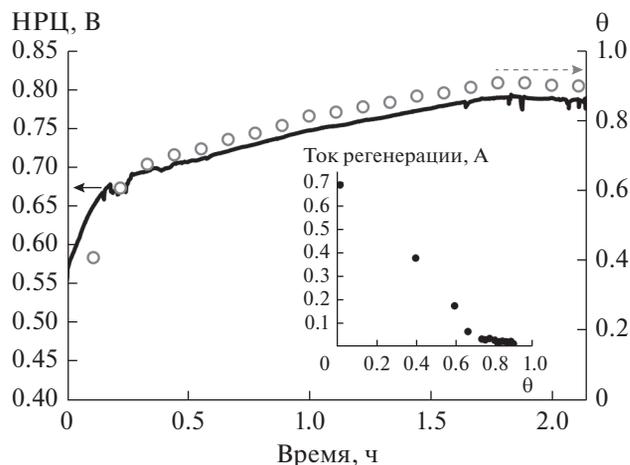
**Рис. 4.** Зависимость НРЦ ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, от величины  $\theta$ , полученная на основании результатов гальваностатического электровосстановления ФМ-ПОМ при плотности тока  $12.5 \text{ mA/cm}^2$  и температуре католиита  $80^\circ\text{C}$ .

ных растворов ванадийсодержащих солей. Во-первых, электрохимическое поведение сильно зависит от pH — так, при повышении pH формальный потенциал ФМ-ПОМ смещается в катодную область. Во-вторых, есть свидетельства, что форма ФМ-ПОМ, имеющая в составе  $V^{+4}$ , вступает в постороннюю химическую реакцию. Наконец, в-третьих, протекание редокс-реакций с электроактивными атомами ванадия, заключенными внутри объёмных молекул ФМ-ПОМ, связано с кинетическими ограничениями. Эти аспекты необходимо учитывать при использовании ФМ-ПОМ в качестве редокс-медиатора с катодной стороны  $H_2/O_2$  топливного элемента.

#### Результаты испытаний гибридного топливного элемента

Электровосстановление раствора ПОМ проводилось в гальваностатическом режиме при токе  $I = 12.5 \text{ mA/cm}^2$ . Первоначально была получена эталонная зависимость НРЦ ячейки МЭБ с ФМ-ПОМ от величины  $\theta$  (рис. 4) — оценочной средней степени окисления ФМ-ПОМ (см. уравнение (2)); величина  $\theta$ , равная 0, соответствует полностью восстановленному ПОМ, в котором ванадий имеет степень окисления +4, а 1 — полностью окисленному ФМ-ПОМ).

Данная зависимость была получена на основании напряжения ячейки МЭБ (с учетом омического перенапряжения) в процессе гальваностатического электровосстановления ФМ-ПОМ при



**Рис. 5.** Зависимость НРЦ ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, и оцененной величины  $\theta$  ФМ-ПОМ от времени эксперимента, полученные в процессе химической регенерации ФМ-ПОМ газообразным кислородом при температуре  $80^\circ\text{C}$ ; на врезке изображена зависимость оцененного тока регенерации от величины  $\theta$ .

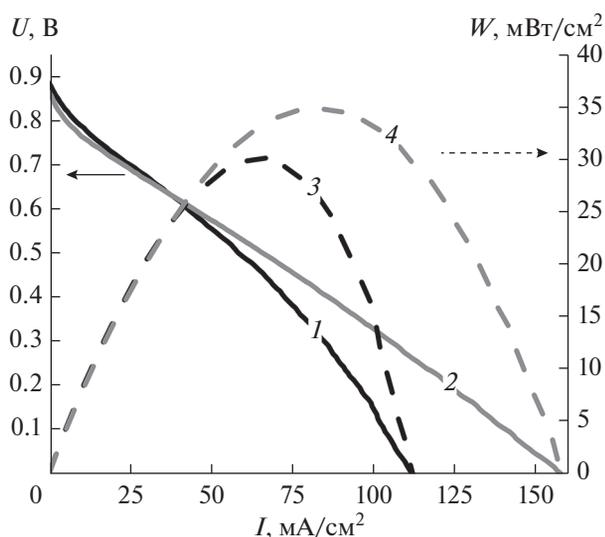
температуре католиита  $80^\circ\text{C}$ . Форма полученной зависимости НРЦ от  $\theta$  диктуется уравнением Нернста. При нагреве ФМ-ПОМ с  $25$  до  $80^\circ\text{C}$  НРЦ ячейки МЭБ снижается с  $929$  до  $890$  мВ. Вероятнее всего, это связано в том, что часть свободных, т.е. изначально присутствующих в смеси и не включенных в состав фосфорно-ванадиево-молибденовых ПОМ,  $VO_2^+$ -ионов выпадает в осадок [20]. По величине общего полученного заряда при электровосстановлении  $0.3 \text{ M}$  раствора ФМ-ПОМ содержание ванадия составило  $0.54 \text{ M}$  или  $1.8$  атомов  $V$  на молекулу ФМ-ПОМ. Сравнение величин полученного заряда и формы поляризационных кривых гальваностатического электровосстановления ФМ-ПОМ при  $25$  и  $80^\circ\text{C}$  позволило оценить концентрацию свободных (не связанных с ФМ-ПОМ)  $VO_2^+$ -ионов, которая составила  $11 \text{ mM}$ .

$$\theta = Q/Q_{\text{tot}}, \quad (2)$$

$Q$  — величина общего полученного заряда, Кл;  $Q_{\text{tot}}$  — полученный при гальваностатическом восстановлении заряд, Кл.

Также были проведены испытания по химической регенерации полностью восстановленного ФМ-ПОМ кислородом при температуре католиита  $80^\circ\text{C}$ . На рис. 5 приведена зависимость НРЦ ячейки ТЭ, в положительном полуэлементе которой непрерывно циркулировал ФМ-ПОМ-католит, который химически окисляли кислородом при температуре до  $80^\circ\text{C}$ .

Для оценки величины  $\theta$  по НРЦ ячейки МЭБ с ФМ-ПОМ в процессе химической регенерации



**Рис. 6.** Вольт-амперные (кривые 1 и 2) и ватт-амперные (3 и 4) характеристики ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, измеренные линейной разверткой потенциала от НРЦ до 5 мВ при скорости развертки 20 мВ/с; температура католита 25°C (кривые 1 и 3) и 50°C (кривые 2 и 4).

(рис. 5) была использована зависимость, представленная на рис. 4. На полученной зависимости  $\theta$  от времени видно 3 характерных участка: 1) резкое увеличение НРЦ при  $t < 0.25$  ч – в начальный момент времени концентрация восстановленной формы ФМ-ПОМ максимальна, что соответствует наибольшей скорости химической реакции окисления ФМ кислородом; 2) при  $t = 0.25$ –1.8 ч концентрация реагентов химической реакции постепенно снижается, как следствие скорость окисления ПОМ снижается; 3) после 1.8 ч химическая реакция практически прекращается. В результате после окисления ФМ-ПОМ при непрерывной подаче кислорода в течение 1.8 ч при 80°C удалось достичь величины  $\theta \approx 0.9$ , т.е. полного обратного окисления атомов  $V^{+4}$  в составе ПОМ до  $V^{+5}$  достичь не получится.

Полученные выше данные были использованы для оценки зависимости величины тока регенерации (см. уравнение (3)) от  $\theta$  (см. врезку на рис. 5). Так как ток регенерации показывает фактически, какой разрядный ток можно поддерживать в системе, так чтобы химическая реакция обеспечивала неизменность степени окисления ПОМ, в совокупности с данными о разрядных характеристиках гибридного ТЭ описанная выше зависимость может быть использована для выбора режима функционирования ТЭ, который обеспечит заданную мощность разряда. В нашей работе максимальный ток регенерации составил 0.7 А, в то время как в работе [16] величина тока регенерации ПОМ состава 0.3 М  $H_3PV_3Mo_9O_{40}$

достигала 12 А. Величина тока регенерации определяется параметрами конкретного реактора регенерации (например, его объемом). Нормировка тока может быть полезна для анализа характеристик в пределах исследования одной системы, однако прямое сравнение полученных характеристик с литературными данными нецелесообразно в силу различия реакторов. Стоит лишь отметить, что ток регенерации, полученный в данной работе, в дальнейшем можно повысить за счет оптимизации конструкции реактора регенерации.

$$I_R = q_{\text{tot}} \frac{d\theta}{dt}. \quad (3)$$

На рис. 6 приведены поляризационные кривые ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего ФМ-ПОМ при  $\theta \approx 1$ .

Перед измерением кривой 1 была измерена серия линейных разверток потенциала до тех пор, пока последняя и предыдущая поляризационные кривые не совпадут. Существенное отличие первых измеренных поляризационных кривых с кривой 1 связано с наличием свободных  $VO_2^+$ -ионов – в результате НРЦ ячейки при 25°C снизилась с 929 до 889 мВ. На обеих вольт-амперных кривых заметен участок активационных потерь – при плотности тока  $< 10$   $mA/cm^2$ . На поляризационной кривой для 25°C уже при плотности тока  $> 50$   $mA/cm^2$ , несмотря на высокую скорость циркуляции электролита (100 мл/мин), наблюдается участок диффузионного контроля разрядных характеристик. Этот эффект можно связать с тем, что католит на основе ФМ-ПОМ представляет собой коллоидную систему; для сравнения, в случае полностью ванадиевой ПРБ при скорости циркуляции электролитов более 50 мл/мин такого эффекта не наблюдается при плотностях тока порядка единиц  $A/cm^2$  [19]. При увеличении температуры до 50°C собственное сопротивление ячейки МЭБ снизилось, что привело к уменьшению угла наклона линейного участка поляризационной кривой. Также повышение температуры привело к уменьшению диффузионных потерь, что видно из характерного изменения вида поляризационных кривых при больших плотностях тока (для 50°C зависимость имеет почти линейный вид, в то время как при температуре 25°C наблюдается явное отклонение от линейного вида). Такое поведение может объясняться уменьшением вязкости католита. В результате максимальная удельная мощность при 25 и 50°C составила 30.3  $mW/cm^2$  (при 65  $mA/cm^2$ ) и 34.9  $mW/cm^2$  (при 85  $mA/cm^2$ ), что сопоставимо по величине с характеристиками, полученными в работе [15].

Максимальная величина тока регенерации ФМ-ПОМ кислородом составила 0.7 А. Для повышения тока регенерации и, следовательно, плотности тока разряда гибридного ТЭ необходи-

мо провести работы по оптимизации реактора регенерации.

Максимальная удельная мощность при 25 и 50°C составила 30.3 и 34.9 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Достижение большей производительности гибридного ТЭ требует выбора компромиссного значения плотности тока разряда, поскольку увеличение плотности тока разряда приводит к снижению величины  $\theta$  и, следовательно, снижению удельной мощности ТЭ.

Вероятнее всего, высокая вязкость католита при комнатной температуре служит основным источником потерь удельной мощности гибридного ТЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была синтезирована смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот состава  $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$  со средним значением  $n = 1.8$  и проведена серия измерений для оценки перспектив использования данного состава (ФМ ПОМ) в качестве редокс-медиатора, функционирующего с катодной стороны гибридного  $H_2/O_2$  топливного элемента.

На основании анализа циклических вольтамперограмм, полученных при различных значениях pH и скоростях развертки потенциала, было показано что электрохимическое поведение ФМ ПОМ определяется редокс-парой  $V^{+4}/V^{+5}$ , а механизм редокс-реакции меняется с  $EC_{irr}$  при малых скоростях развертки на  $E_{irr}$  при больших скоростях развертки. Также было показано, что редокс-поведение ФМ ПОМ значительно зависит от величины pH: формальный потенциал реакции смещается в катодную сторону с повышением pH, что может негативно влиять на работоспособность редокс-медиатора.

Далее ФМ-ПОМ был испытан в гибридной разрядной ячейке, сочетающей в своей конструкции принципы ванадиевой проточной редокс-батареи и  $H_2/O_2$  топливного элемента. Показано, что удельная разрядная мощность такого элемента достигает 30.3 и 34.9 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 25 и 50°C соответственно. Также получена зависимость величины тока регенерации, характеризующего скорость химической реакции окисления ФМ ПОМ кислородом, от оценочной средней степени окисления ФМ-ПОМ. Показано, что максимальный ток регенерации наблюдается для полностью восстановленного ФМ-ПОМ и составляет 0.7 А (при регенерации редокс-медиатора в той же самой разрядной ячейке).

Совокупность полученных данных указывает на то, что синтезированный ФМ ПОМ может быть применен в качестве редокс-медиатора гибридного топливного элемента. Однако, кон-

струкция данного устройства требует доработки и оптимизации с учетом установленных закономерностей: прежде всего необходимо учитывать ограничения по pH, оптимизировать реактор регенерации, а также выбрать оптимальную степень окисления ФМ-ПОМ, величина которой определяет баланс между током регенерации и величиной разрядного тока.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Соглашения № 075-15-2021-458 о предоставлении Гранта Президента РФ (внутренний номер МД-3844.2021.1.3).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope, M.T., Molybdenum Oxygen Chemistry: Oxides, Oxo Complexes, and Polyoxoanions, *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 39, p. 181.
2. Khan, M.I. and Zubieta, J., Oxovanadium and Oxomolybdenum Clusters and Solids Incorporating Oxygen-Donor Ligands, *Progr. Inorg. Chem.*, 1995, vol. 43, p. 1.
3. Dehghani Sanij, F., Balakrishnan, P., Su, H., Kho-tseng, L., and Xu, Q., Fabrication of polyoxometalate-modified palladium–nickel/reduced graphene oxide alloy catalysts for enhanced oxygen reduction reaction activity, *RSC Adv*, 2021, vol. 11, p. 39118.
4. Cui, Z., Xing, W., Liu, C., Tian, D., and Zhang, H., Synthesis and characterization of  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  deposited Pt/C nanocatalysts for methanol electrooxidation, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1619.
5. Renzi, M., et al., Activation of bimetallic PtFe nanoparticles with zeolite-type cesium salts of vanadium-substituted polyoxometallates toward electroreduction of oxygen at low Pt loadings for fuel cells, *J. Solid State Electrochem.*, 2021, vol. 26, p. 3.
6. Feng, L., Lv, Q., Sun, X., Yao, S., Liu, C., and Xing, W., Enhanced activity of molybdovanadophosphoric acid modified Pt electrode for the electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, vol. 664, p. 14.
7. Izumi, Y. and Urabe, K., Catalysis of heteropoly acids entrapped in activated carbon, *Chem. Lett.*, 1981, vol. 10, no. 5, p. 663.
8. Zhang, B., Cao, Y., Li, Z., Wu, H., Yin, Y., Cao, L., He, X., and Jiang, Z., Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 240, p. 186.
9. Amirinejad, M., Madaeni, S.S., Lee, K.S., Ko, U., Rafiee, E., and Lee, J.S., Sulfonated poly(arylene ether)/heteropolyacids nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 62, p. 227.

10. Tang, H., Pan, M., Lu, S., Lu, J., and Jiang, S.P., One-step synthesized HPW/meso-silica inorganic proton exchange membranes for fuel cells, *Chem. Commun. (Camb)*, 2010, vol. 46, p. 4351.
11. Malers, J.L., Sweikart, M.-A., Horan, J.L., Turner, J.A., and Herring, A.M., Studies of heteropoly acid/polyvinylidenedifluoride–hexafluoropropylene composite membranes and implication for the use of heteropoly acids as the proton conducting component in a fuel cell membrane, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, p. 83.
12. Qian, W., Shang, Y., Wang, S., Xie, X., and Mao, Z., Phosphoric acid doped composite membranes from poly (2,5-benzimidazole) (ABPBI) and  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}/CeO_2$  for the high temperature PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, vol. 38, p. 11053.
13. Yang, L., et al., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Adv. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 1.
14. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Локтионов, П.А., Пичугов, Р.Д., Карташова, Н.В., Глазков, А.Т., Абунаева, Л.З., Андреев, В.Н., Воротынцев, М.А. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90(6). С. 677. [Petrov, M.M., Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Loktionov, P.A., Pichugov, R.D., Kartashova, N.V., Glazkov, A.T., Abunaeva, L.Z., Andreev, V.N., and Vorotyntsev, M.A., Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, p. 677.]
15. Matsui, T., Morikawa, E., Nakada, S., Okanishi, T., Muroyama, H., Hirao, Y., Takahashi, T., and Eguchi, K., Polymer Electrolyte Fuel Cells Employing Heteropolyacids as Redox Mediators for Oxygen Reduction Reactions: Pt-Free Cathode Systems, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 18119.
16. Gunn, N.L.O., Ward, D.B., Menelaou, C., Herbert, M.A., and Davies, T.J., Investigation of a chemically regenerative redox cathode polymer electrolyte fuel cell using a phosphomolybdovanadate polyoxoanion catholyte, *J. Power Sources*, 2017, vol. 348, p. 107.
17. Martin, N. and Herbert, M., Synthesis of polyoxometalates, patent WO 2015/097459, 2014.
18. Лурье, Ю.Ю., *Справочник по аналитической химии*, М.: Химия, 1974. 456 с.
19. Pichugov, R.D., et al., Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries, *Chempluschem*, 2020, vol. 85, p. 1919.
20. Skyllas-Kazacos, M., Cao, L., Kazacos, M., Kausar, N., and Mousa, A., Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery—A Review, *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, p. 1521.

УДК 544.478-03+544.653.3

## МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАРБЕНИЗИРОВАННОГО МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Н. М. Иванова<sup>а</sup>, \*, З. М. Мулдахметов<sup>а</sup>, Е. А. Соболева<sup>а</sup>,  
Я. А. Висурханова<sup>а</sup>, Т. С. Животова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, Караганда, Казахстан

\*e-mail: nmiva@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 10.04.2022 г.

Композиты металл/N-допированный углерод (М/С–N) получены с применением меламинаформальдегидного полимера (МФП), как источника С–N-углерода, и соли металла ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) по двум методикам синтеза: 1 – введение соли металла *in situ* поликонденсации меламина с формальдегидом с дальнейшей термической обработкой при 400, 500 и 700°C, 2 – проведение химического восстановления катионов металла в присутствии карбонизированного МФ-полимера. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии проанализированы фазовые составы и морфологические особенности полученных композитов. Их электрокаталитические свойства изучены в процессе электрогидрирования ацетофенона. Установлена более высокая электрокаталитическая активность композитов Cu/С–N, приготовленных по методике 2, благодаря дополнительному восстановлению катионов меди в электрохимической системе. Синтез композитов по методике 1 и их термическая обработка приводят к формированию оксидов металлов и их восстановленных форм, находящихся большей частью внутри углеродной матрицы карбонизированного МФ-полимера.

**Ключевые слова:** металл-углеродные композиты, меламинаформальдегидный полимер, термическая обработка, химическое и электрохимическое восстановление катионов металлов, электрокатализаторы, ацетофенон, электрокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S042485702210005X

### ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия особое внимание уделяется созданию каталитических систем из наночастиц металлов, нанесенных на углеродный носитель, модифицированный гетероатомами, в качестве которых наиболее часто используется азот (С–N-углеродный носитель) [1–4]. Многими исследованиями показано, что введение азота в углеродный материал повышает полярность углеродной матрицы, улучшает взаимодействие наночастиц металла с С–N-носителем, стабилизирует наночастицы металла, что способствует улучшению его адсорбционных, каталитических, электрохимических и др. физико-химических свойств [1–7]. Выделяют два основных способа получения металл-углеродных материалов, допированных азотом [2]: первый – нанесение металла на предварительно приготовленный С–N-углеродный материал, что возможно выполнить различными методами, включая импрегнирование, осаждение, золь-иммобилизацию и др.; вто-

рой – одновременное введение металла и азота в углеродный носитель. Второй способ предполагает проведение карбонизации смешанных друг с другом прекурсоров гетероатома, металла и углеродного материала и считается наиболее простым для создания катализаторов типа металл/допированный гетероатомом пористый углерод [3].

Как пример первого способа создания М/С–N-катализаторов можно привести работу [8], в которой описано получение катализаторов из наночастиц Pt, нанесенных на допированный азотом пористый углерод, приготовленный в результате термической обработки сажи (carbon black) и цианамиды, проявивших высокую эффективность в реакции восстановления кислорода. Отмечено, что на поверхности допированного азотом углеродного носителя появляются дополнительные активные центры, способствующие равномерному распределению наночастиц платины и уменьшению их размеров (1.90–2.99 нм), что повышает эффективность Pt/С–N-катализа-

торов. В качестве углеродного материала в этом способе часто используют функционализированные углеродные нанотрубки, графен и другие современные углеродные наноматериалы [9–11].

Ко второму способу получения металл-углеродных допированных азотом композитов относится проведение совместной термической обработки азотсодержащего полимера и прекурсора металла. Подобным образом были приготовлены металл-углеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и соли металла путем их совместного инфракрасного нагрева [12, 13]. Селективные электрокатализаторы восстановления нитробензола в анилин – металлы Fe, Co, Cu на N-допированном углеродном носителе – были приготовлены путем карбонизации полианилина, синтезированного в присутствии активированного угля и прекурсора металла [14]. Авторами было установлено, что в структуре пиролизованного углеродного материала содержатся атомы азота пиридиновой, пиррольной и других конфигураций. По подобной методике были получены также PANI–M–C-катализаторы (M = Fe и/или Co), в которых агрегаты металлов инкапсулированы в оболочку графитизированного углерода [15].

В данной работе приведены результаты исследований по созданию металл-углеродных композитов (Cu/C–N, Ni/C–N, Co/C–N) на основе меламинаформальдегидного полимера (МФП) и нитратов соответствующих металлов по двум выше упомянутым способам. Изучена их электрокаталитическая активность в электрогидрировании ацетофенона (АФ) как модельного соединения.

Следует отметить, что получение N-допированных углеродных материалов на основе МФ-полимера, как источника углерода с большим содержанием азота, и металл-углеродных композитов и их применение описаны в ряде работ [16–22]. Например, в работе [16] изучен процесс превращения МФ-полимера в N-углерод в виде сферических микросфер с помощью его пиролиза при 400–1000°C в атмосфере аргона. N-допированный пористый углерод был получен также карбонизацией МФ-полимера, сшитого фитиновой кислотой [17], или с добавлением резорцинола и триблок-сополимера (Pluronic F 127) [18], или наногрфита [19] и др. Целью этих исследований было получение новых материалов, обладающих химической и термической стойкостью, высокой сорбционной емкостью, электропроводностью, или являющихся эффективными электрокатализаторами в реакции восстановления кислорода, или проявляющих другие практически важные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза исходного *меламинаформальдегидного полимера* была использована методика, разработанная нами для получения полимер-металлических композитов на его основе [23]:

К меламину (0.1 моль или 12.6 г) приливают 32.0 мл (0.4 моль) 34%-ного раствора формалина и 1.0 мл 10%-ного раствора NaOH (до pH 10). Смесь перемешивают при 80°C в течение 20 мин. Образуется прозрачный раствор. Затем приливают 20 мл 4%-ного водного раствора щавелевой кислоты. Перемешивают 15 мин, и постепенно выпадает плотный белый осадок. Осадок фильтруют, промывают дистиллированной водой, сушат при 80°C до постоянной массы и измельчают. Кислоту в ходе синтеза МФП добавляют с целью отверждения и получения химически стойкого полимера, в котором триазиновые фрагменты связаны между собой, главным образом, через метиленовые мостики.

*Металл-углеродные композиты* были получены сначала вторым из вышеупомянутых способов. Методика 1 – введение соли металла *in situ* поликонденсации меламина с формальдегидом. При этом, после взаимодействия меламина с формальдегидом в образовавшийся прозрачный раствор добавляют по каплям 20 мл водного раствора соли металла ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) с содержанием металла 3.6 г. Перемешивают смесь 20 мин. Добавляют 5.5 г щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), растворенной в 30 мл дистиллированной воды и перемешивают 15 мин при 80°C. Выпадает осадок, который фильтруют и промывают дистиллированной водой комнатной температуры. Осадок высушивают при 80°C, тщательно измельчают. Затем металлсодержащий МФП-композит делят на 3 равные части и в корундовых тиглях с закрытой крышкой выдерживают в электропечи (Накал, Россия) при 500, 700 и 900°C в течение 2 ч.

В синтезах металл-углеродных композитов количество щавелевой кислоты было увеличено в соответствии с уравнениями реакций с целью осаждения всего количества введенного металла в виде его оксалата ( $\text{MC}_2\text{O}_4$ ) и образования композитов МФП +  $\text{MC}_2\text{O}_4$  с последующей термической обработкой (ТО).

Затем был реализован первый из вышеописанных способов получения металл-углеродных композитов. Методика 2 – проведение химического восстановления катионов металлов из их солей в присутствии МФ-полимера, карбонизированного при 500°C (МФ-сажи). Для этого в 100 мл водно-этанольного раствора (соотношение  $\text{H}_2\text{O}$ /спирт равно 1 : 1 по объему) вводят МФ-сажу массой 2.0, 1.0 или 4.0 г и тщательно перемешивают в течение 1 ч. Затем добавляют соль ме-

талла (были использованы нитраты металлов) с содержанием металла 2.0 г. Продолжают перемешивание с постепенным поднятием температуры до определенных значений, рекомендуемых для восстановления катионов металлов гидразингидратом: 60°C ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 90°C ( $\text{Ni}^{2+}$ ), 90°C ( $\text{Co}^{2+}$ ) [24]. Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляют щелочной раствор гидразингидрата (37 мл 64%-ного  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 20 мл 12%-ного водного раствора  $\text{NaOH}$ ). После завершения восстановления реакцию смесь фильтруют, промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом, нагретыми до 40°C, сушат при 80°C и давлении 0.06 МПа.

Для определения влияния полимерного стабилизатора на формирующиеся ультрадисперсные частицы металлов по этой же методике были получены МФС + М композиты с добавлением в реакцию среду поливинилового спирта (ПВС). Кроме того, с целью уменьшения размера частиц сажи, полученной карбонизацией МФ-полимера при 500°C, была проведена их предварительная ультразвуковая обработка (УЗО) в течение 30 мин, затем были также получены композиты МФС + М + УЗО.

Все синтезированные металл-углеродные композиты были изучены на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании ацетофенона. Условия проведения экспериментов аналогичны описанным в работе [25], в которой представлены результаты исследований электрокаталитических свойств полианилин-медных композитов. Так, эксперименты были выполнены в диафрагменной ячейке в спиртово-водно-щелочном растворе при силе тока 1.5 А и температуре 30°C. Катод – медная пластина (площадью 0.05 дм<sup>2</sup>), прилегающая ко дну электролизера, на которую наносили порошки металл-углеродных композитов (без закрепления) массой 1 г. Под катодом с внешней стороны электролизера помещался магнит (магнитная индукция создаваемого магнитного поля ~0.05 Тл). Анодом служила платиновая сетка. Начальная концентрация АФ составляла 0.198 моль/л. Нанесенные на катод композиты сначала насыщались водородом. В ходе насыщения водородом осуществлялось электрохимическое восстановление катионов металлов, содержащихся в композитах, которые способны к электрохимическому восстановлению в заданных условиях. Насыщение водородом композита осуществлялось до установления соотношения выделяющихся газов  $V(\text{H}_2) : V(\text{O}_2) = 2 : 1$ . Затем в катодит вносилось органическое вещество, и происходило (или нет) его электрокаталитическое гидрирование на частицах металлов, восстановленных в ходе карбонизации композитов (по методике 1) или в результате химического (по методике 2) или элект-

рохимического восстановления их катионов. Продукты гидрирования экстрагировали из католита хлороформом, полученную вытяжку анализировали с помощью хроматографа “Кристаллюкс-4000М” (Мета-хром, Россия).

Фазовые составы синтезированных металл-углеродных композитов после ТО и после электрохимических экспериментов определяли на дифрактометрах ДРОН-2 (Буревестник, Россия) и D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в диапазоне углов ( $2\theta$ ) 15°–90°. Их морфологические особенности были изучены с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия), элементный анализ некоторых образцов был проведен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью прибора X-Act – 10 mm2 SDD Detector (Oxford Instruments Inc.). Термогравиметрические исследования (ТГА) проводили на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия). Удельную площадь поверхности полимерных образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) по изотермам адсорбции–десорбции азота на приборе Sorbi MS (МЕТА, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно ТГА-исследованиям (рис. 1а), проведенным в кислородной атмосфере, наибольшие потери массы МФ-полимера происходят в области температур 300–380°C, затем потери замедляются и к 500°C достигают почти 65%. Из полимера удаляются формальдегид, метанол, аминогруппы; триазиновые кольца соединяются между собой, и образуются продукты конденсации меламина (мелем, мелам и др.) [14].

Удельная площадь поверхности образца МФП (500°C) (рис. 1в) составляет  $13.2 \pm 0.8$  м<sup>2</sup>/г, при ультразвуковой обработке (при частоте 22 кГц в течение 60 мин) она незначительно увеличивается:  $23.5 \pm 0.6$  м<sup>2</sup>/г. Исходный МФ-полимер, синтезированный по описанной выше методике, имеет довольно плотное и, в то же время, пористое строение (рис. 1б).

Согласно рентгенофазовым анализам (РФА), составы композитов МФП +  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), синтезированных методом *in situ* (по методике 1) и после синтезов содержащих оксалаты металлов, после ТО имеют некоторые отличия, определяемые температурой ТО. Фазовые составы медьсодержащих композитов МФП +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , выдержанные при 400 и 500°C, представлены кристаллическими фазами оксидов меди (I, II) и углеродной сажей, количество которой с повышением температуры ТО уменьшается (рис. 2, 1а–3а). При термолитизе этого композита при 700°C, во-первых, появляются кристалличе-

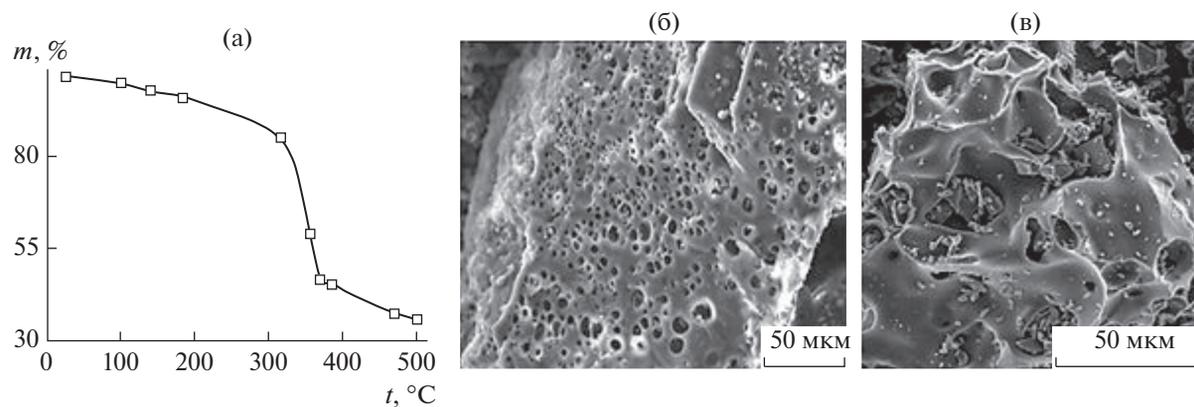


Рис. 1. ТГА-кривая МФ-полимера (а) и его микроснимки без ТО (б) и обработанного при 500°C (в).

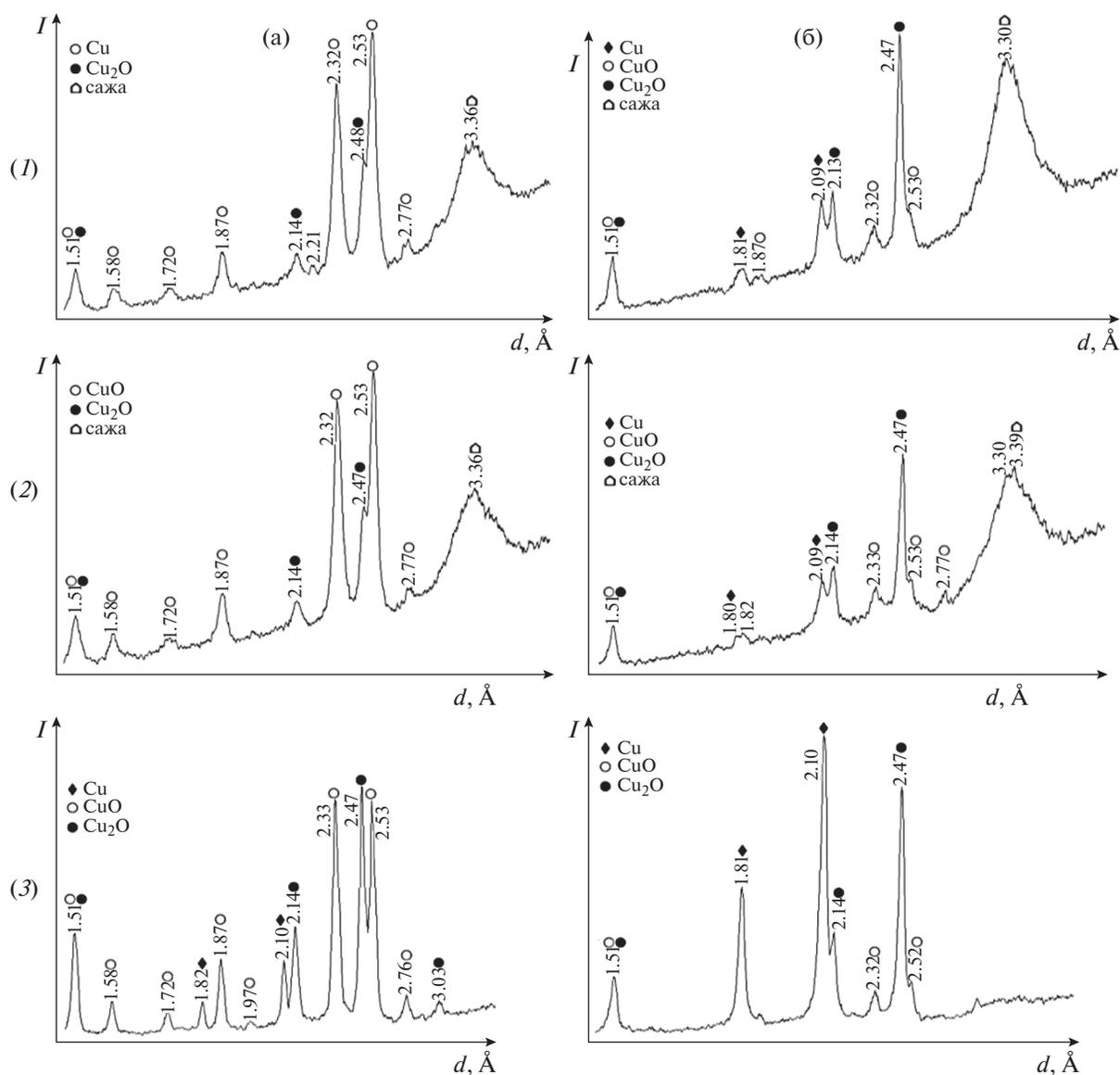


Рис. 2. Рентгенограммы композита МФП +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , термически обработанного при 400 (1), 500 (2) и 700°C (3), до (а) и после (б) электрогидрирования АФ.

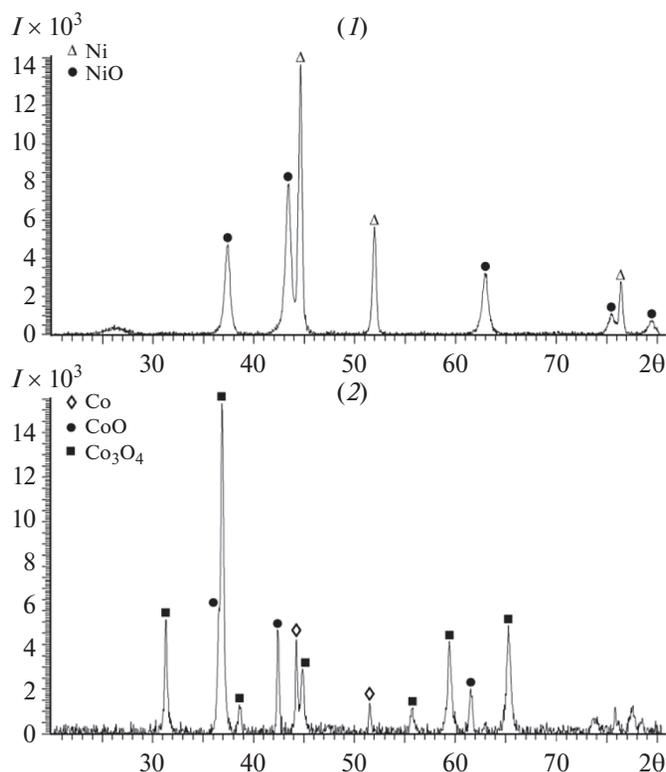


Рис. 3. Рентгенограммы композитов МФП +  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ( $700^\circ\text{C}$ ) (1) и МФП +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ( $700^\circ\text{C}$ ) (2) после ТО.

ские фазы меди, восстановленной продуктами распада МФ-полимера, во-вторых, увеличивается содержание оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 2, 3а).

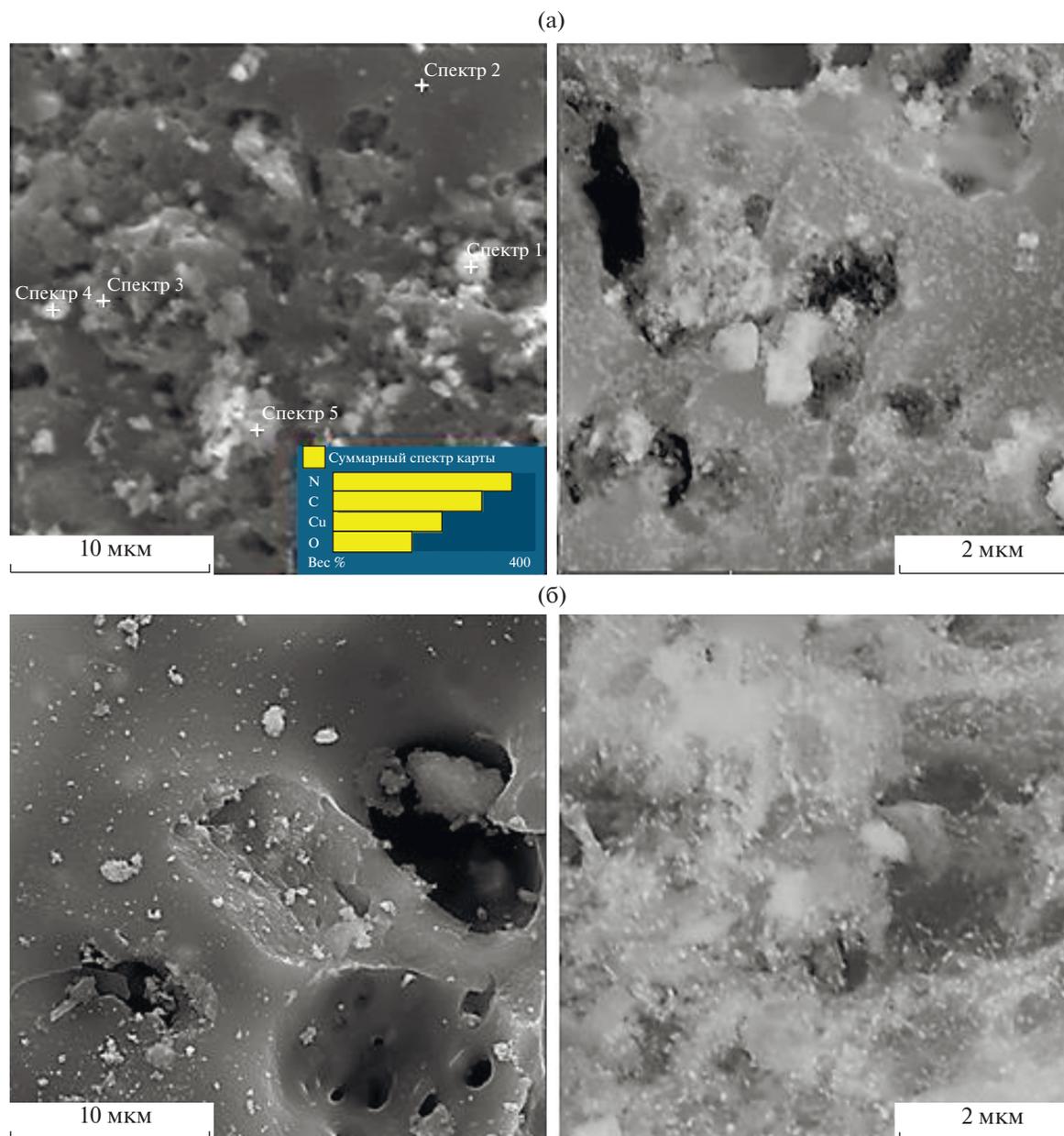
В этих же композитах после насыщения водородом в электрохимической ячейке и электрогидрирования АФ (рис. 2б) снижается содержание  $\text{CuO}$ , повышается количество  $\text{Cu}_2\text{O}$  и появляются кристаллические фазы меди, как результат электрохимического восстановления из ее оксидов. В составе МФП-композита, обработанного при  $700^\circ\text{C}$ , заметно возрастает содержание восстановленной меди и снижается количество оксида  $\text{CuO}$  (рис. 2, 3б).

Термическая обработка композитов МФП +  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и МФП +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  сопровождается образованием оксидов металлов ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ); при  $700^\circ\text{C}$  в составе этих композитов помимо оксидов появляются кристаллические фазы восстановленных металлов (рис. 3), образующихся под действием продуктов распада полимера.

Практически такой же фазовый состав Ni-содержащего композита сохраняется после электрохимических экспериментов, в составе Co-содержащего композита появляются кристаллические фазы гидроксида кобальта ( $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ) при снижении содержания его оксидов.

Микроснимки композита МФП +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $500^\circ\text{C}$ ) (а) после ТО (рис. 4а) показывают, что медно-оксидные образования имеются как на поверхности частиц МФП-сажи, так и в приповерхностном слое. Кроме того, имеются отдельные агломераты из округлых частиц, образованных мелкими чешуйками из  $\text{CuO}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Результаты ЭДС-анализов для этого композита подтвердили высокое содержание азота и углерода в нем (рис. 4а), при этом на многослойной карте исследованного участка было видно, что вся его поверхность покрыта слоем углерода. Морфологическое строение композита МФП +  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ( $500^\circ\text{C}$ ) (рис. 4б) подобно строению Cu-содержащего композита — часть формирующихся кристаллитов оксида никеля  $\text{NiO}$  расположена в матрице карбонизированного полимера, имеются также отдельные агломераты из частиц  $\text{NiO}$  или никеля, покрытых его оксидом.

Композиты МФП +  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ , синтезированные по методике 1, были проверены на проявление электрокаталитической активности в процессе электрогидрирования ацетофенона ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$ ). Полученные результаты собраны в табл. 1, в которой приведены такие характеристики исследуемых процессов, как объем поглощенного водорода ( $V_{\text{H}_2}$ ) при насыщении им композитов, продолжительность насыщения во-



**Рис. 4.** Микроснимки композитов МФП +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (а) и МФП +  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (б) после ТО при  $500^\circ\text{C}$ .

дородом ( $\tau$ ), средняя скорость гидрирования ( $W$ ) за период прохождения процесса  $\alpha = 25\%$  и степень превращения АФ, или его конверсия ( $\alpha$ ). Для сравнения приведены также данные по электрохимическому восстановлению АФ на  $\text{Cu}$ -катоде в условиях, указанных в Экспериментальной части. Согласно этим данным, электрогидрирование АФ осуществляется с малой степенью превращения и с образованием, в основном, димерных продуктов – пинаконов (ПК). Здесь же приведены результаты хроматографических анализов.

Выполненными экспериментами установлено отсутствие электрокаталитической активности у

всех трех  $\text{Ni}$ -содержащих и двух  $\text{Co}$ -содержащих композитов МФП, что подтверждает ранее сделанные выводы о неспособности катионов никеля к электрохимическому восстановлению в аналогичных условиях [26]. К тому же, в полученных по этой методике МФП-композитах поверхность сформированных при ТО частиц восстановленных металлов частично закрыта продуктами карбонизации полимера, или оксидами этих металлов. Насыщение водородом композитов МФП +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  сопровождается электрохимическим восстановлением катионов меди из ее оксидов (что следует из значений  $V_{\text{H}_2}$  в табл. 1) и образова-

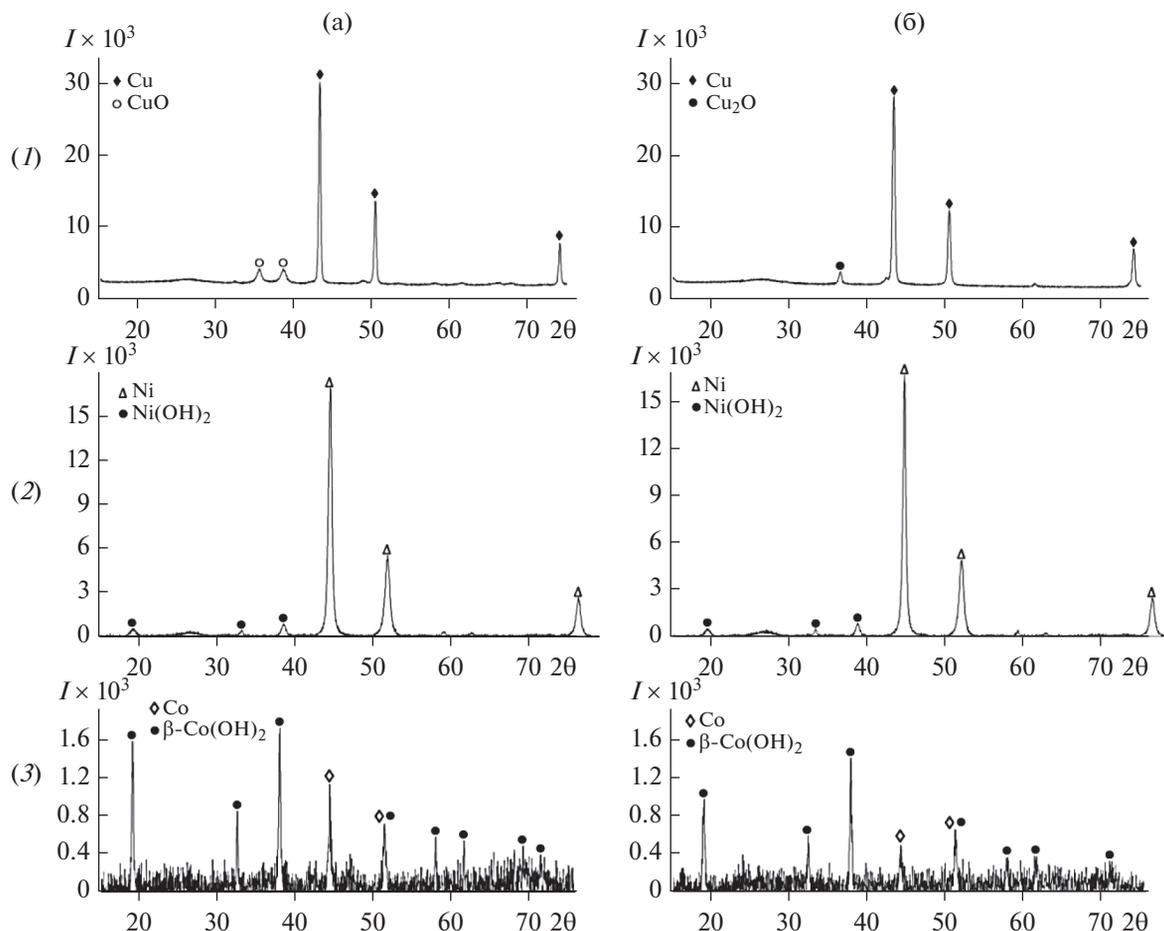


Рис. 5. Рентгенограммы композитов МФС(1) + М(1) (М = Cu (1), Ni (2), Co (3)) после синтезов (а) и после электрогидрирования АФ (б).

нием меди в нуль-валентном состоянии (рис. 2). Образец с ТО при 700°C, в котором восстановление катионов меди прошло более полно, проявил более высокую активность. В продуктах гидрирования снизилось содержание пинаконов и повысились выходы метилфенилкарбинола (МФК). Однако лучшие характеристики исследуемого процесса получены при применении композита МФП +  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (700°C): скорость гидрирования повысилась до 5.2 мл  $\text{H}_2$ /мин, конверсия АФ достигла максимального значения, что обусловлено присутствием частиц термически восстановленного кобальта в этом композите с доступной каталитической поверхностью.

Согласно РФ-анализам композитов МФС + М, полученных по методике 2, в их составах имеются кристаллические фазы химически восстановленных металлов, небольшие примеси оксида меди ( $\text{CuO}$ ), гидроксида никеля ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) и существенно с большим содержанием гидроксида кобальта ( $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ) (рис. 5, 1а–3а). Средние размеры частиц для основной фазы (111) металлов,

вычисленные по формуле Шеррера с помощью программного обеспечения дифрактометра D8 ADVANCE ECO, составляют ~30 нм для Cu, 18 нм для Ni и 44 нм для Co. Следует отметить, что кристаллические фазы восстановленного в заданных условиях кобальта соответствуют кристаллической модификации  $\beta\text{-Co}$  с кубической гранецентрированной решеткой (fcc-Co), которая является менее стабильной, чем  $\alpha$ -модификация с гексагональной плотноупакованной решеткой (hcp-Co) [27].

Микроскопические исследования синтезированных композитов МФС(1) + М(1) показали, что на поверхности довольно крупных частиц МФ-сажи расположены агломерированные металлосодержащие частицы, образующие кристаллы различной формы. Так, в медьсодержащем композите присутствуют кристаллоподобные образования без определенной формы, а также можно разглядеть тонкие медные пластинки, концентрирующиеся в клубки для формирования, по-видимому, более крупных кристаллических структур (рис. 6а). На микроснимках компо-

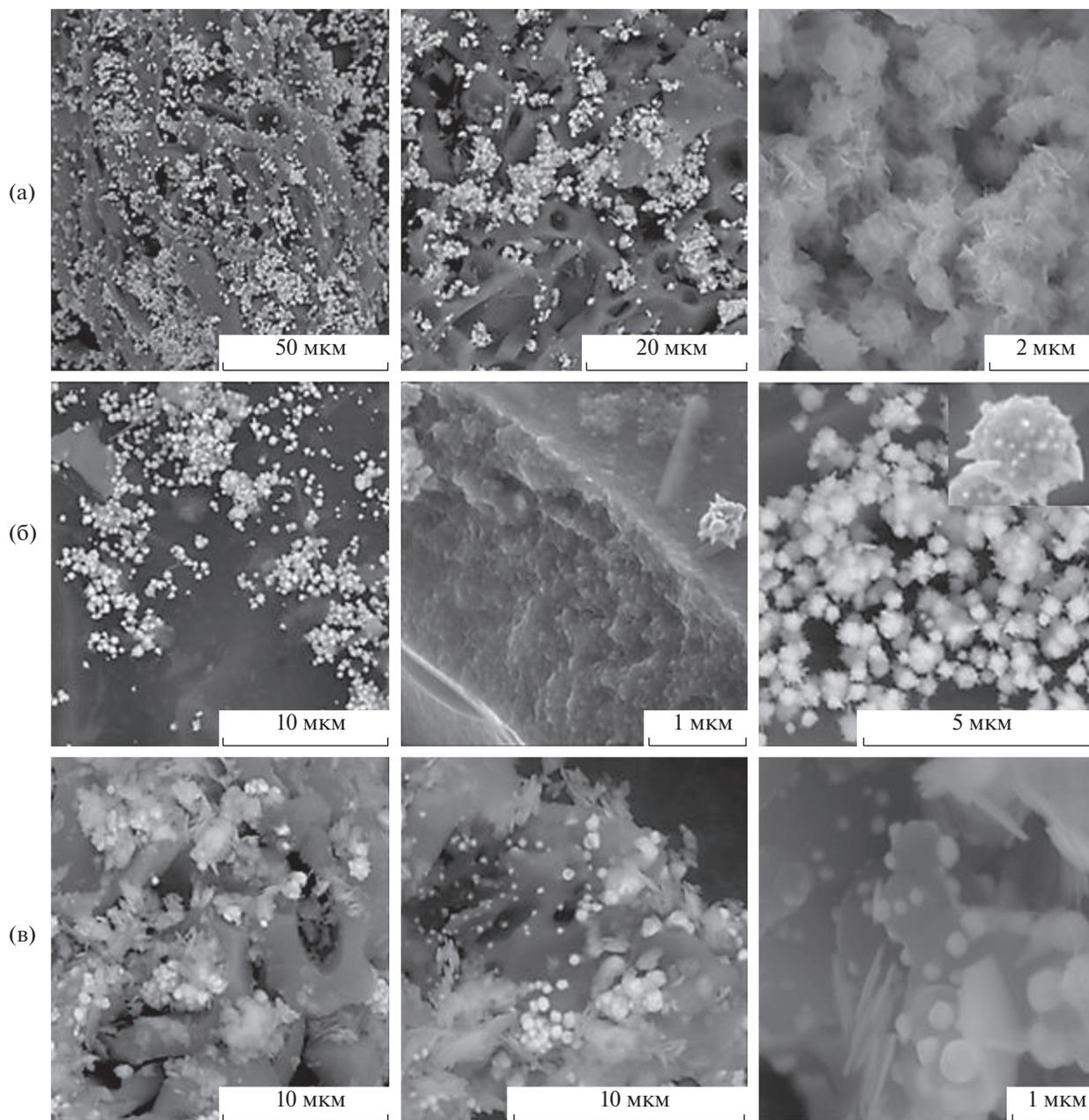


Рис. 6. Микроснимки композитов МФС(1) + М(1) (М = Cu (а), Ni (б), Co (в)).

зита МФС + Ni (рис. 6б) хорошо видны скопления округлых образований с острыми выступами, состоящих из отдельных зерен и остроконечных пластинок никеля. Размеры таких колючих клубков составляют ~100–600 нм. На поверхности частиц МФ-сажи присутствуют также плотно прилегающие к ней металлические полусферы диаметром 200–500 нм. На втором микроснимке хорошо просматривается структура МФ-сажи, образующейся из МФ-полимера в ходе ТО при 500°C.

Подобные полусферы образуются также на частицах сажи в Со-содержащем композите (рис. 6в). ЭДС-анализы на участке такой полусферы показали наличие следующих химических элементов (по убыванию их содержания): Со, С, О, N и в незначительном количестве Na. На первых двух микроснимках этого композита (рис. 6в), выполненных с применением детектора отраженных электронов (backscattered electrons, BSE), наиболее светлые участки – это частицы кобальта. Можно предположить, что полусферы на поверхности сажи – это также частицы кобаль-

**Таблица 1.** Результаты электрокаталитического гидрирования ацетофенона на композитах МФП + М(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, полученных методом *in situ*

МФП-композиты	Электрохимическое восстановление		Электрокаталитическое гидрирование АФ		Состав продуктов, %		
	$\tau$ , мин	$V_{H_2}$ , мл	$W$ , мл H <sub>2</sub> /мин ( $\alpha = 0.25$ )	$\alpha$ , %	МФК	АФ	ПК
Сu-катод	0	0.0	2.0	28.1	4.4	49.9	45.7
МФП + Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (400°C)	20	51.8	2.3	43.2	42.1	50.2	6.8
МФП + Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (500°C)	20	42.8	1.9	41.9	43.0	29.9	24.6
МФП + Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (700°C)	20	142.4	4.6	54.1	61.6	32.9	4.8
МФП + Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0.0	0.0	0.0	–	–	–
МФП + Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (700°C)	30	12.5	5.2	100.0	97.5	2.5	–

та, вырастающие в месте локализации N- атомов в структуре сажи. В этом же композите присутствуют пластинчатые кристаллиты с неровными краями, принадлежащие, по-видимому, гидроксиду кобальта ( $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>), кристаллические фазы которого были также обнаружены РФ-анализами (рис. 5, 3).

Металлоуглеродные композиты МФС + М, полученные в результате восстановления катионов металлов в присутствии частиц сажи, образующейся в ходе ТО МФ-полимера при 500°C (методика 2), также были изучены на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании АФ. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что поглощение водорода при нанесении порошковых МФС-композитов на Сu-катод осуществляется почти всеми медьсодержащими композитами, что указывает на прохождение дополнительного восстановления катионов меди в электрохимической ячейке. Небольшие объемы водорода поглощаются также Со-содержащими композитами, но, как следует из рентгенограммы этого композита (рис. 5, 3в), повышение содержания восстановленного кобальта после электрохимических экспериментов не наблюдается. По-видимому, этот водород расходуется на побочные процессы, осуществляемые с этим композитом в щелочной среде. Дополнительного электрохимического восстановления катионов никеля также не происходит. Более того, добавление ПВС-стабилизатора в ходе синтезов снижает его активность, а при увеличении содержания МФ-сажи в композите МФС(2) + Ni(1) он становится каталитически неактивным. Можно предположить, что продукты

карбонизации МФ-полимера при 500°C, в структуре которых имеются С=N-связи, довольно сильно взаимодействуют с никелем и его оксидом, и при повышении их содержания они закрывают поверхность никеля.

Согласно данным табл. 2, все полученные МФС-композиты проявили электрокаталитическую активность в исследуемом процессе. Наиболее интенсивно электрогидрирование АФ проходит в присутствии композитов МФС + Сu. На примере этих же композитов установлено, что увеличение содержания МФ-сажи в них приводит к некоторому снижению скорости гидрирования АФ и почти не влияет на степень превращения АФ с образованием МФК. Электрокаталитическое гидрирование АФ на Ni- и Со-содержащих МФС-композитах осуществляется медленнее и с значительно меньшей степенью превращения АФ, чем на Сu-содержащих композитах. Однако, по хроматографическим данным (табл. 2), выходы МФК остаются высокими при практически полном отсутствии побочных димерных продуктов. Предварительная ультразвуковая обработка МФ-сажи оказала благоприятное влияние только в электрогидрировании АФ с применением МФС-композита с кобальтом и его гидроксидом.

Сравнение медь- и никельсодержащих N-углеродных композитов по их электрокаталитической активности в исследуемом процессе с частицами этих металлов, синтезированных в одних и тех же условиях и без углеродного носителя, является неоднозначным. Композиты МФС + Сu демонстрируют лучшую активность, чем частицы Сu, несмотря на меньшее содержание меди в 1 г композитов, наносимых на катод (табл. 1). Композиты МФС + Ni заметно менее активны, чем

Таблица 2. Результаты электрокаталитического гидрирования ацетофенона на композитах МФС(500°C) + М (М = Cu, Ni, Co)

МФС-композиции	Содержание М в 1 г композита, г	Электрохимическое восстановление		Электрокаталитическое гидрирование АФ		Состав продуктов, %		
		τ, мин	V <sub>H<sub>2</sub></sub> , мл	W, мл Н <sub>2</sub> /мин (α = 0.25)	α, %	МФК	АФ	ПК
Cu-кагод	—	0	0.0	2.0	28.1	4.4	49.9	45.7
Cu	1.000	10	13.3	7.6	95.9	94.5	2.4	3.1
МФС(1) + Cu(1)	0.506	20	43.2	8.2	95.0	96.7	0.8	2.2
МФС(1) + Cu(1) + УЗО	0.494	10	3.1	7.9	96.4	96.1	1.7	2.2
МФС(1) + Cu(1) + ПВС	0.529	10	12.6	6.6	97.8	97.0	0.7	2.3
МФС(2) + Cu(1)	0.314	20	40.5	8.0	98.2	95.1	4.4	0.5
МФС(3) + Cu(1)	0.233	20	42.3	7.8	97.3	96.6	1.2	0.7
МФС(1) + Cu(2)	0.678	10	25.6	7.4	98.1	98.0	2.0	—
Ni	1.000	0	0.0	5.7	95.9	98.3	1.7	—
МФС(1) + Ni(1)	0.508	0	0.0	4.5	94.6	96.8	3.2	—
МФС(1) + Ni(1) + УЗО	0.480	0	0.0	3.5	84.2	92.1	7.4	0.5
МФС(1) + Ni(1) + ПВС	0.474	0	0.0	2.8	84.9	94.3	5.7	—
МФС(2) + Ni(1)	0.341	0	0.0	0.0	0.0	—	—	—
МФС(1) + Co(1)	0.446	30	12.7	3.9	80.1	85.8	13.4	0.8
МФС(1) + Co(1) + УЗО	0.457	20	21.8	4.8	85.7	92.4	7.6	—
МФС(1) + Co(1) + ПВС	0.388	0	0.0	2.3	87.3	90.0	10.0	—
МФС(2) + Co(1)	0.309	10	4.2	2.6	75.7	78.8	20.3	0.9

частицы Ni. Другими словами, электрокаталитическая активность металл-углеродных композитов в заданных условиях электрогидрирования АФ определяется как способом их получения, так и природой металла, его взаимодействием с углеродным носителем и его способностью к электрохимическому восстановлению.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненными исследованиями установлена более высокая электрокаталитическая активность Cu-углеродных и наличие такой активности у Ni-углеродных допированных азотом композитов, приготовленных методом химического восстановления катионов металлов в присутствии МФ-сажи (по методике 2), чем у М/С–N-композитов этих металлов, полученных методом *in situ* (по методике 1). Электрокаталитическая активность Co-углеродного композита (с термической обработкой при 700°C), наоборот, немного выше, чем у полученных методом *in situ*. Показано, что композиты Cu/C–N проявляют лучшую активность в электрогидрировании АФ, чем Ni/C–N- и Co/C–N-композиты, благодаря способности катионов меди к электрохимическому восстановлению в заданных условиях. Сделано предположение о более сильном взаимодействии никеля и его оксида, а также кобальта и его оксидов с продуктами карбонизации меламинаформальдегидного полимера, что также влияет на электрокаталитические свойства формирующихся Ni/C–N- и Co/C–N-композитов. В целом, проведенными исследованиями показана возможность применения металл/N-допированных углеродных композитов, полученных на основе карбонизированного МФ-полимера, в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании органических соединений. Их эффективность определяется методикой приготовления, природой и свойствами вводимого металла.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект № AP08855930).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mabena, L.F., Ray, S.S., Mhlanga, S.D., and Coville, N.J., Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support, *Appl. Nanosci.*, 2011, vol. 1, p. 67.

2. He, L., Weniger, F., Neumann, H., and Beller, M., Synthesis, characterization, and application of metal nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon: catalysis beyond electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, p. 2.
3. Rangraz, Ya., Heravi, V.V., and Elhampour, A., Recent advances on heteroatom-doped porous carbon/metal materials: fascinating heterogeneous catalysts for organic transformations, *Chem. Rec.*, 2021, vol. 21, p. 1.
4. Thakur, A.K., Kurtyka, K., Majumder, M., Yang, X., Ta, H.Q., Bachmatiuk, A., Liu, L., Tizebicka, B., and Rummeli, M.H., Recent advances in boron- and nitrogen-doped carbon-based materials and their various applications, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, article number: 2101964, 27 p.
5. Shen, W.Z. and Fan, W.B., Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 999.
6. Majeed, S., Zhao, J., Zhang, L., Anjum, S., Liu, Zh., and Xu, G., Synthesis and electrochemical applications of nitrogen-doped carbon nanomaterials, *Nanotechnol. Rev.*, 2013, vol. 2, p. 615.
7. Wei, Q., Tong, X., Zhang, G., Qiao, J., Gong, Q., and Sun, Sh., Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions, *Catalysts*, 2015, vol. 5, p. 1574.
8. Tachibana, N., Yukawa, Y., Morikawa, K., Kawaguchi, M., and Shimano, K., Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction catalysts synthesized via a simple alcohol reduction method, *SN Appl. Sci.*, 2021, vol. 3, p. 338.
9. Zhu, Q.-L. and Xu, Q., Immobilization of ultrafine metal nanoparticles to high-surface-area materials and their catalytic applications, *Chem.*, 2016, vol. 1, p. 220.
10. Wu, G., Santandreu, A., Kellogg, W., Gupta, Sh., Ogoke, O., Zhang, H., Wang, H.-L., and Dai, L., Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reaction: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy*, 2016, vol. 29, p. 83.
11. Sundaram, R.M., Sekiguchi, A., Sekiya, M., Yamada, T., and Hata, K., Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook, *R. Soc. open sci.*, 2018, vol. 5, article number: 180814.
12. Кожитов, Л.В., Козлов, В.В., Костиков, А.В., Попкова, А.В. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники. *Материалы электрон. техники*. 2012. № 3. С. 59. [Kozhitov, L.V., Kozlov, V.V., Kostikov, A.V., and Popkova, A.V., New metal-carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics, *Materialy elektronnoy tekhniki* (in Russian), 2012, no. 3, p. 59.]
13. Муратов, Д.Г., Якушко, Е.В., Кожитов, Л.В., Попкова, А.В., Пушкарев, М.А. Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения. *Материалы электрон. техники*. 2013. № 1. С. 61. [Muratov, D.G., Yakushko, E.V., Kozhitov, L.V., Popkova, A.V., and Pushkarev, M.A., Formation of Ni/C nanocomposites based on polyacrylonitrile under the influence of IR ra-

- diation, *Materialy elektronnoy tekhniki* (in Russian), 2013, no. 1, p. 61.]
14. Daems, N., Wouters, J., Van Goethem, C., Baert, K., Poleunis, C., Declorte, A., Hubin, A., Vankelecom, I.F.J., and Pescarmona, P.P., Selective reduction of nitrobenzene to aniline over electrocatalysts based on nitrogen-doped carbons containing non-noble metals, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 226, p. 509.
  15. Wu, G., More, K.L., Johnston, Ch.M., and Zelenay, P., High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron and cobalt, *Science*, 2011, vol. 332, p. 443.
  16. Friedel, B. and Weber, S.G., Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine-formaldehyde resin, *Small*, 2006, vol. 2, p. 859.
  17. Xiong, W., Kang, J.H., and Jung, Y., Preparation of nitrogen-doped porous carbon from melamine-formaldehyde resins crosslinked by phytic acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 852.
  18. Yu, J., Guo, M., Muhammad, F., Wang, A., Yu, G., Ma, H., and Zhu, G., Simple fabrication of an ordered nitrogen-doped mesoporous carbon with resorcinol-melamine-formaldehyde resin, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2014, vol. 190, p. 117.
  19. Pretschuh, C., Schwarzingler, C., Abdala, A.A., and Vukusic, S., Characterization of conductive nanographite melamine composites, *Open J. Composite Mater.*, 2014, vol. 4, p. 61.
  20. Tiwari, D., Goel, Ch., Bhunia, H., and Bajpai, P., Melamine-formaldehyde derived porous carbons for adsorption of CO<sub>2</sub> capture, *J. Environmental Management*, 2017, vol. 197, p. 415.
  21. Zhong, H., Zhang, H., Liu, S., Deng, Ch., and Wang, M., Nitrogen-enriched carbon from melamine resins with superior oxygen reduction reaction activity, *ChemSusChem.*, 2013, vol. 6, p. 807.
  22. Balla, P.K., Kumar, B.V.N., Ganesan, K., Shaik, E.B., and Rao, K.R., Nano casting fabrication of porous N-doped carbon using melamine-formaldehyde resins, *AIP Conf. Proc.*, 2018, vol. 1992, article number: 040016.
  23. Visurkhanova, Ya.A., Ivanova, N.M., Tusupbekova, G.K., and Izbastanova, D.S., Synthesis and the characteristic melamine formaldehyde composites, *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 1040, p. 393.
  24. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: ХИМИЯ, 2000. 672 с. [Pomogailo, A.D., Rozenberg, A.D., and Uflyand, I.E., *Metal Nanoparticles in Polymers* (in Russian), М.: Khimiya, 2000. 672 p.]
  25. Иванова, Н.М., Соболева, Е.А., Висурханова, Я.А., Кириллос, И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании *n*-нитроанилина. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 197. [Ivanova, N.M., Soboleva, E.A., Visurkhanova, Ya.A., and Kirilyus, I.V., Electrocatalytic activity of polyaniline-copper composites in electrohydrogenation of *p*-nitroaniline, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 166.]
  26. Visurkhanova, Ya.A., Soboleva, E.A., Ivanova, N.M., and Muldakhmetov, Z.M., Thermal and electrochemical reduction of nickel(II) ferrite under the influence of polymer stabilizers, *Bull. Karaganda Univer. Chem. Series*, 2020, № 2(98), p. 42.
  27. Manjunatha, M., Srinivas Reddy, G., Mallikarjuniah, K.J., Ramakrishna, Damle, and Ramesh, K.P., Determination of phase composition of cobalt nanoparticles using <sup>59</sup>Co internal field nuclear magnetic resonance, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2019, vol. 32, p. 3201.