

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 7, 2022

Углеродные материалы, модифицированные гетероатомами, и их использование в качестве носителей и электрокатализаторов в топливных элементах с твердым полимерным электролитом (обзор)

*А. С. Пушкарев, И. В. Пушкарева, М. В. Козлова, М. А. Соловьев, С. И. Бутрим, Цз. Гэ, В. Син, В. Н. Фатеев*

325

## Специальный выпуск по материалам докладов, представленных на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.)

Первая школа молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.)

*А. П. Немудрый, Н. Ф. Уваров*

361

Фотоэлектроды на основе сульфидов кадмия и цинка для преобразования энергии света в электричество: роль химического состава материалов и концентрации электролита

*Д. В. Марковская, Е. А. Козлова*

362

Высокоэнергоемкие электродные материалы с разупорядоченной структурой каменной соли

*Н. В. Косова, К. В. Мищенко, О. А. Подгорнова, Д. О. Семькина, А. А. Шиндров*

366

Разработка и исследование материалов для микротрубчатых водород-селективных мембран

*Е. В. Шубникова, И. А. Мальбахова, А. С. Багишев, Е. Ю. Лапушкина, А. П. Немудрый*

373

Ионная проводимость композитов  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-LiClO}_4$

*А. С. Улихин, Д. В. Новожилов, В. Р. Хуснутдинов, Ю. Е. Синельникова, Н. Ф. Уваров*

380

Новый тип микротрубчатых кислород-проницаемых мембран, изготовленных методом фазовой инверсии с использованием аддитивных методов

*И. В. Ковалев, В. П. Сивцев, Р. Д. Гуськов, М. П. Попов, А. П. Немудрый*

385

Влияние добавки нанодIAMAZOV на ионную проводимость органической соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$

*Д. В. Алексеев, Ю. Г. Матейшина, Н. Ф. Уваров*

394

Послойное формирование композитного анода NiO/CGO для ТОТЭ струйной 3D-печатью в комбинации с лазерной обработкой

*А. С. Багишев, И. М. Мальбахова, А. М. Воробьев, Т. А. Борисенко, А. Д. Асмедьянова, А. И. Титков, А. П. Немудрый*

401

Электрохимические характеристики углеродного материала, полученного методом темплатного синтеза с твердым темплатом

*Ю. Е. Синельникова, Н. Ф. Уваров*

408

Композиционные электролиты на основе дигидрофосфата цезия и фторполимеров

*И. Н. Багрянцева, Ю. Е. Кунгурцев, Д. О. Дормидонова, В. Г. Пономарева*

414

## Abstracts

Initial Corrosion Characteristics of Enamel Coated Carbon Steel in Hot Tap Water

*Ronghai Xu, Sensen Xin, Qingzhao Ni, Hongtao Zeng, and Moucheng Li*

420

Electrochemical Synthesis of In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Thin Films from Citrate Bath. Structural, Optical and Morphological Investigations	421
<i>Oualid Dilmi and Mohamed Benaicha</i>	
Influence of Variant Electrolyte in Electrochemical Micromachining of Micro Holes in SMA Using Taguchi Optimization	422
<i>B. Mouliprasanth and P. Hariharan</i>	
Quantitative Evaluation of Generic Glyphosate Using Carbon Paste Electrode Electrochemically Modified with Copper Ions	423
<i>Youssef Ibrahim Moharram, Ibrahim Shibl El-Hallag, and Sameh Mahmoud Selim</i>	
Efficient Water Oxidation Catalyzed by a Graphene Oxide/Copper Electrode, Supported on Carbon Cloth	425
<i>Behnam Nourmohammadi Khiaarak, Saeed Imanparast, Mahrokh Mamizadeh Yengejeh, Ayda Asaadi Zahraei, Roya Yaghobi, and Mohammad Golmohammad</i>	

---

### Поправка

Поправка статьи: Активированные угли как нанопористые электроно-ионообменники. <i>Электрохимия</i> . 2020. Том 56. № 11. С. 963–977.	426
<i>Ю. М. Вольфович, А. А. Михалин, А. Ю. Рычагов, В. Е. Сосенкин, Д. А. Бограчев</i>	

---

### Некролог

Малев Валерий Вениаминович (2 августа 1939 г.—25 февраля 2022 г.)	427
<i>В. В. Кондратьев, О. В. Левин, А. М. Тимонов, К. Н. Михельсон, Е. В. Антипов, Г. А. Цирлина, М. А. Воротынецв</i>	

---

УДК 620.3:546.26-162:621.352.6.

## УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ, И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ (ОБЗОР)

© 2022 г. А. С. Пушкарев<sup>a, b, c, \*</sup>, И. В. Пушкарева<sup>a, b</sup>, М. В. Козлова<sup>a, b, \*\*</sup>, М. А. Соловьев<sup>a, b</sup>,  
С. И. Бутрим<sup>a, b</sup>, Цз. Гэ<sup>d</sup>, В. Син<sup>d</sup>, В. Н. Фатеев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

<sup>c</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный, Россия

<sup>d</sup>Чанчуньский институт прикладной химии, Академия наук Китая, Чанчунь, Китай

\*e-mail: pushkarev\_as@outlook.com

\*\*e-mail: kozlova\_mv@nrcki.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Носители электрокаталитически активных наночастиц в значительной степени определяют активность и стабильность электрокатализаторов реакций окисления водорода и восстановления кислорода в мембранно-электродных блоках топливных элементов (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). В настоящее время главным образом в этом качестве применяются углеродные сажи, которые характеризуются целым рядом недостатков, включая недостаточно высокую стабильность в условиях работы топливных элементов. В этой связи на роль носителей предлагаются альтернативные углеродные наноматериалы, среди которых можно выделить графен и производные наноматериалы на его основе. Такие материалы характеризуются высокой удельной поверхностью, стабильностью, электропроводностью, а также предоставляют широкие возможности по управлению свойствами своей поверхности за счет ее функционализации. В настоящем обзоре обобщены последние достижения в области использования ближайших аналогов графена и производных углеродных наноматериалов на его основе, функционализированных различными элементами, как в качестве электрокатализаторов, так и в качестве носителей электрокаталитически активных наночастиц для ТЭ с ТПЭ (включая ТЭ с прямым окислением спиртов). Рассмотрены последние достижения в отношении активности и стабильности таких наноматериалов и электрокатализаторов на их основе в условиях протекания характерных электрохимических реакций (восстановления кислорода, окисления спиртов и др.), а также особенности их применения в составе мембранно-электродных блоков ТЭ с ТПЭ.

**Ключевые слова:** графен, топливный элемент, углеродный носитель, допирование, гетероатом, твердый полимерный электролит, протонообменная мембрана

**DOI:** 10.31857/S0424857022070118

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АС – активный слой

ВОГ – восстановленный оксид графена

МУ – мезопористый углерод

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

МЭБ – мембранно-электродный блок

ОГ – оксид графена

РВК – реакция восстановления кислорода

РОМ – реакция окисления метанола

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВЭ – стандартный водородный электрод

ТПЭ – твердый полимерный электролит

ТФП – теория функционала плотности

ТФФ – трифенилфосфин

ТЭ – топливный элемент

УНВ – углеродные нановолокна

УНМ – углеродные наноматериалы

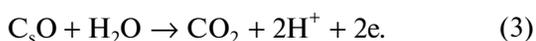
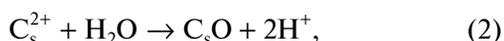
УНТ – углеродные нанотрубки

УСТ – ускоренное стресс-тестирование  
ЭАП – электрохимически активная поверхность

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающая потребность в энергии является важнейшим вызовом, стоящим перед человечеством. Запасы ископаемых видов топлива ограничены, а доля возобновляемых источников энергии в энергобалансе все еще невелика. На этом фоне энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) являются одними из наиболее многообещающих благодаря низкой рабочей температуре, способности к быстрому запуску и остановке, высокой удельной мощности и экологичности. Высокая удельная мощность ТЭ с ТПЭ определяется высокой скоростью протекания реакций восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода на поверхности электрокатализаторов на основе Pt и углеродного носителя [1].

Кислая среда и поляризация катода приводят к коррозии электрокатализатора РВК, включая окисление углеродного носителя (традиционно – углеродной сажи с турбостратной структурой, отличающейся высокой степенью аморфизации своей поверхности). Коррозия углеродного носителя может иметь химическую или электрохимическую природу. Предполагается, что окисление углерода протекает через перенос электрона с последующим гидролизом и образованием  $\text{CO}_2$  (уравнения (1)–(3))<sup>1</sup> [2]:



На смену углеродной саже стали приходиться более упорядоченные углеродные наноматериалы (УНМ), такие как углеродные нанотрубки (УНТ) [3, 4], нановолокна [5] и др. [6], а к наиболее многообещающим альтернативам можно отнести графен и производные УНМ на его основе [7]. Такие материалы характеризуются высокой удельной поверхностью, стабильностью, электропроводностью [8, 9], а также предоставляют широкие возможности по управлению свойствами своей поверхности за счет ее модификации [10–12]. В частности, существующие в настоящее время методы позволяют получать УНМ с различной электропроводностью, гидрофильностью и донорно-акцепторными свойствами, в том числе, за счет допирования различными функциональными группами и гетероатомами [13]. С одной стороны,

ряд производных графена может быть использован в качестве функциональных добавок в электрокаталитические слои на основе традиционных носителей, существенно улучшая транспортные свойства слоев [14–17]. С другой стороны, такие материалы представляются перспективными в качестве носителей электрокатализаторов ТЭ с ТПЭ (а также электролизеров воды [18–21], кислородных концентраторов [22, 23] и др. устройств), в частности, за счет облегчения переноса электрона на хемосорбированный кислород и ускорения РВК, а также за счет формирования поверхностных дефектов для осаждения активных металлических наночастиц и повышения их стабильности [24]. Взаимодействие металл–носитель, возникающее между наночастицами и УНМ [25, 26], в существенной степени определяет как морфологию наночастиц, так и их структуру, активность и стабильность. Упрощенно носитель можно представить в виде супрамолекулярного лиганда, взаимодействующего с металлическими наночастицами, а функциональные группы на его поверхности можно рассматривать как центры преимущественного взаимодействия, электронодонорные или электроноакцепторные заместители [25].

Разработка новых носителей металлических наночастиц (включая Pt) позволит повысить активность и стабильность наночастиц, снизить загрузку благородного металла, а также обеспечить оптимальные свойства активного (электрокаталитического) слоя (АС) (гидрофобность/гидрофильность, пористая структура и др.), позволяющие сбалансировать в нем массоперенос реагентов/продуктов электрохимических реакций [27–30].

Другим важным применением допированных УНМ является непосредственное их использование в качестве катализаторов [31–33]. В указанных случаях в качестве активных центров могут выступать как различные дефекты УНМ (“дырки”, “зиг-заг”, “кресло” [34], пятичленные кольца [35], дефекты Стоуна–Уэйлса, единичные или двойные вакансии, дислокации и др. [36]), так и атомы углерода, активированные внедренными в структуру гетероатомами [37]. При этом показано, что краевые дефекты более активны [38], в частности краевой дефект типа “пентагон” более активен в РВК, чем азот в пиридиновой форме [39], хотя точное определение активности определенных видов дефектов сильно затруднено. В одной из последних работ подчеркивается роль микропор [40, 41], высокая доля которых позволяет добиться сильной адсорбции кислорода, высокого числа активных центров и эффективности РВК ( $n \approx 4$ ). С другой стороны, высокая доля микропор (<2 нм), вероятно, негативно скажется на

<sup>1</sup> Нижний индекс “s” означает поверхностные частицы.

**Таблица 1.** Характеристики различных атомов

Элемент	Радиус Ван-дер-Ваальса, пм	Электронное строение	Кол-во валентных электронов	Электроотрицательность
B	180	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	2.04
F	147	$1s^2 2s^2 2p^5$	7	3.98
N	155	$1s^2 2s^2 2p^3$	5	3.04
P	195	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5	2.19
S	180	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	6	2.58
C	170	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	2.55

массопереносе реагентов и продуктов РВК в каталитическом слое.

За последние годы было опубликовано несколько обзорных работ, в которых рассматриваются различные УНМ, включая графен и его производные, допированные гетероатомами: их получение [13], характеристики, структура и свойства [42], а также возможность их применения в различных областях, включая электрохимическое хранение и преобразование энергии [43–45], в частности в ТЭ (неплатиновые катализаторы РВК [31, 37, 46, 47]), хранении водорода [48, 49] и др.). Указанные обзорные работы представляют большой интерес для научного сообщества, однако в них либо недостаточно подробно, либо вовсе не рассматриваются аспекты, касающиеся непосредственно применения модифицированного графена и его производных в ТЭ с ТПЭ как в качестве неплатиновых катализаторов [50], так и в качестве носителей активных металлических наночастиц (обычно Pt) в ТЭ с ТПЭ.

В представленном обзоре обобщены последние достижения в области использования ближайших аналогов графена и производных УНМ на его основе, модифицированных различными элементами в качестве электрокатализаторов и носителей электрокаталитически активных наночастиц для ТЭ с ТПЭ. Хотя к настоящему времени более десяти неметаллов удалось успешно инкорпорировать в  $sp^2$ -углерод [50], в представленном обзоре рассмотрены УНМ, допированные атомами B, N, P, S и F – широко распространенными в качестве гетероатомов для УНМ, используемых в ТЭ с ТПЭ. В табл. 1 приведены основные характеристики указанных атомов: электронная структура, размеры, величина электроотрицательности и др., которые позволяют сравнить их между собой и с углеродом. В обзоре рассмотрены методы получения УНМ (главным образом, графена и его производных), допированных атомами вышеуказанных элементов, их электрохимические свойства и возможность применения таких наноматериалов в качестве носителей активных наночастиц или электрокатали-

заторов реакций, протекающих в ТЭ с ТПЭ (включая ТЭ с прямым окислением спиртов). Существенная часть работ, представленных в литературе, ограничена исследованием электрохимических свойств электрокатализаторов и их активности в модельных условиях в жидком электролите (зачастую – щелочном, игнорируя кислые электролиты [31]), что не является достаточным для того, чтобы сделать вывод о возможности и перспективности их использования в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТЭ. Фокус данного обзора направлен именно на материалы, предлагаемые для ТЭ с ТПЭ (кислые электролиты), а также на особенности, последние достижения и проблемы, связанные с их применением в составе МЭБ ТЭ с ТПЭ. В табл. 2, приведенной в конце статьи, представлены сравнительные характеристики МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе различных модифицированных производных графена.

## 2. ПРОИЗВОДНЫЕ ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ

### 2.1. Графен и его производные, модифицированные атомами бора

Бор соседствует с углеродом в периодической таблице элементов и имеет лишь на один валентный электрон меньше, что позволяет ему эффективно замещать атомы углерода в гексагональной кристаллической решетке графена. При этом, замещение атома углерода в базальной плоскости ( $B-C_3$ ) графена является наиболее стабильной формой модификации [51]. Атом бора является менее электроотрицательным, чем атом углерода или азота, и его внедрение приводит к возникновению в графене проводимости  $p$ -типа. Длина связи  $B-C$  лишь незначительно больше длины связи  $C-C$ , поэтому замещение углерода атомом бора вызывает не такие сильные деформации, как в случае с азотом, и такое замещение протекает легче. Кроме того, благодаря высокой энергии связи  $B-C$ , механические свойства графена после

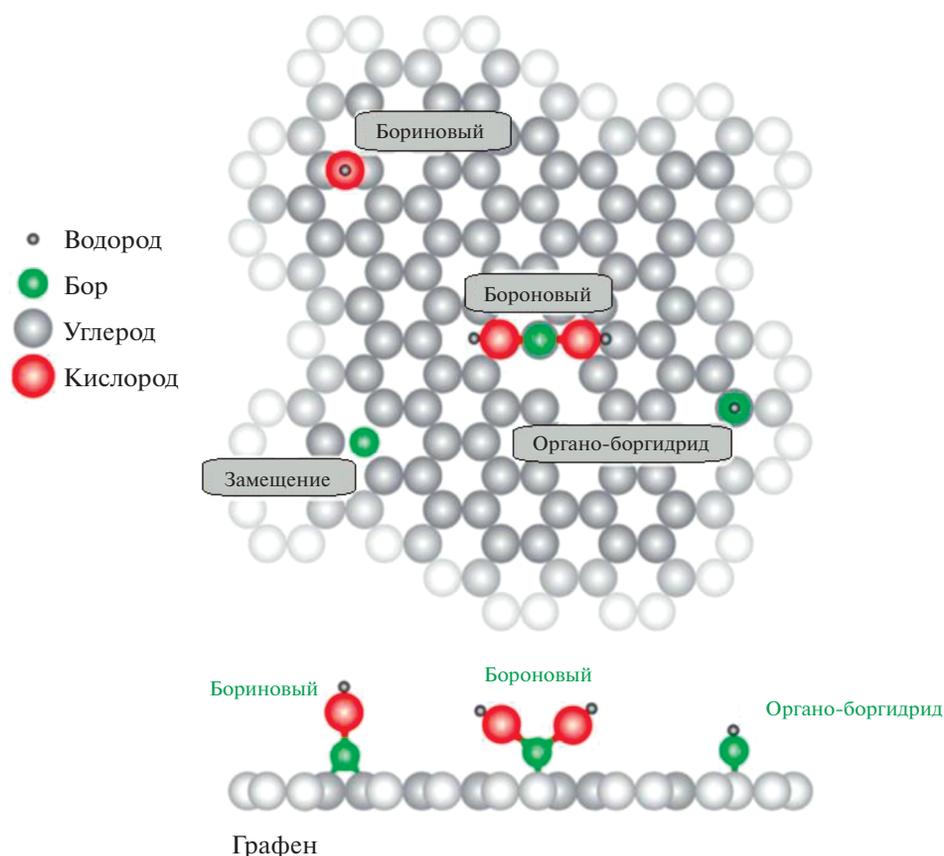


Рис. 1. Модель, демонстрирующая дефекты, вызванные бором [53].

допирования сохраняются, а теплопроводность значительно снижается [52].

Как правило, модифицированные бором производные графена получают двумя способами: путем прямого синтеза в одну стадию или в два этапа, используя для этого исходный графеновый материал (обычно графит, оксид графена (ОГ) или восстановленный оксид графена (ВОГ)) и прекурсор бора [13]. К наиболее распространенным методам модификации УНМ атомами бора можно отнести высокотемпературные твердофазные реакции [53], гидротермальный/сольвотермальный синтез [53–55], синтез в плазме дугового разряда [53] и химическое парофазное осаждение [56–58].

Если модифицировать графит путем твердофазной реакции при высокой температуре ( $>2000^{\circ}\text{C}$ ), то преимущественно происходит замещение атомов углерода. При использовании оксида графита в качестве исходного материала и более низких температур ( $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ ) помимо замещения атомов углерода также образуются функциональные группы, включая эфиры борной и бороновой кислот (рис. 1) [53].

Твердофазный синтез является одним из наиболее широко используемых подходов благодаря своей высокой производительности скорости и дешевизне [53]. Например, в [59] в качестве исходного углеродного материала использовался оксид графита, полученный методом Штауденмайера, а  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  использовали в качестве прекурсора бора. Регулируя температуру и состав атмосферы, удавалось варьировать концентрацию атомов бора в решетке графена, хотя максимальное содержание бора не превысило 1 ат. %. С другой стороны, в [60] предложен легко масштабируемый метод получения допированного атомами бора графена с концентрацией бора до 5.93 ат. %, с использованием борной кислоты и оксида графита в качестве прекурсоров бора и углерода соответственно. В [61] результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали присутствие в допированном бором УНМ атомов бора в следующих конфигурациях:  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{BC}_3$ ,  $\text{BC}_2\text{O}$  и  $\text{BCO}_2$ . ОГ и  $\text{V}_2\text{O}_3$  использовались в качестве прекурсоров допированного бором графена, который получили методом отжига первого при  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Метод гидротермального синтеза является относительно простым и дешевым, а также позво-

ляет получать производные графена, допированные бором, в больших масштабах [13, 54, 55]. Зачастую борная кислота используется в качестве прекурсора бора [55]. В частности, в [59] для получения графена, допированного бором с содержанием последнего 3.3 ат. %, использовали гомогенный водный раствор оксида графита (3 мг/мл) и  $H_3BO_3$ . В [62] фотоэлектронный спектр линии  $В1s$  показал наличие атомов бора в следующих конфигурациях (в порядке убывания):  $BC_2O$ ,  $BCO_2$ ,  $BC_3$  (замещение атома углерода) и  $B_2O_3$  (непрореагировавший остаток прекурсора – около 1.5%).

Метод химического парофазного осаждения также широко используется для получения графена и его производных на поверхности различных переходных металлов (Ni, Pd, Fe, Cu и др.). Пленки многослойного графена с концентрацией атомов бора до 1.5 ат. % (преимущественно в форме  $BC_3$ ) были получены в работе [63], используя метан и диборан в качестве прекурсоров. Недостатками этого метода является необходимость в переносе графеновой пленки с поверхности подложки на целевую поверхность, а также в контроле роста единичного слоя пленки [53].

К многообещающим подходам можно отнести импульсное лазерное напыление [64]. В частности, в работе [52] на подложку  $SiO_2$ , предварительно покрытую пленкой Ni толщиной 60 нм, в результате лазерной абляции соответствующих мишеней конденсировалась пленка допированного бором графена толщиной 10 нм с концентрацией бора около 2 ат. %, преимущественно связанного с углеродом в конфигурациях  $BC_3$  и  $BC_2O$ . Число слоев составило от 1 до 4.

Другим перспективным подходом является синтез нанодисперсных порошков в плазме дугового разряда, который был детально исследован в работе [65]. Образцы многослойного графена, допированные бором, готовились в атмосфере водорода и  $B_2H_6$ . Показано, что атомы бора могут замещать атомы углерода с  $sp^2$ -гибридизированной структурой в концентрации 1–3 ат. %. Число слоев допированного материала составило от 2 до 5, а его структура характеризуется более высокой степенью дефектности. Аналогичный метод был использован в работе [66], в которой допированные бором (преимущественно в форме  $B_4C$  и  $BCO_2$ ) графеновые нанолиты получены дуговым разрядом графитизированных электродов в присутствии диборана, He и  $H_2$ .

## 2.2. Графен и его производные, модифицированные атомами азота

До настоящего времени наибольшее внимание научного сообщества уделялось допированию

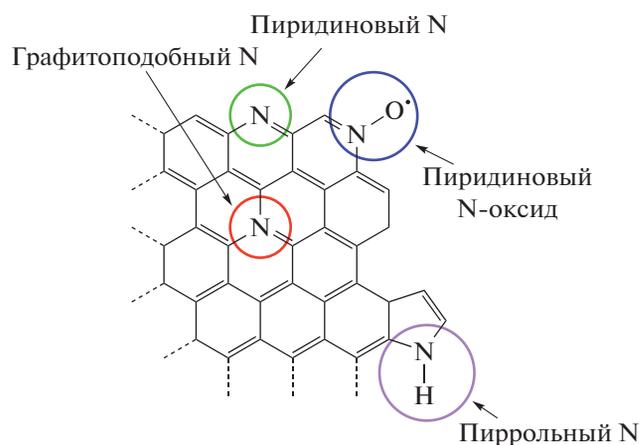


Рис. 2. Основные формы атомов азота в составе графена.

азотом УНМ. В целом, методы получения УНМ, допированных азотом, можно разделить на два основных направления: синтез УНМ (например, активированного углерода [67], УНТ [68], графена [69], ОГ или ВОГ [70, 71]) с его последующим допированием азотом и непосредственный синтез модифицированного азотом УНМ [71]. Первая группа методов включает в себя непосредственную обработку УНМ азотсодержащими прекурсорами, которая может включать: гидротермальную карбонизацию [72, 73], высокотемпературный отжиг [74, 75], плазменную обработку [76, 77] или дуговой разряд [65]. В качестве прекурсоров азота используются аммиак [71], мочевины [68, 78], меламин [79] и др. [71]. Ко второй группе относятся такие методы, как химическое парофазное осаждение [80], пиролиз различных видов биомассы (например, раковины креветок [81] или ферментированный рис [82]) или азотсодержащих полимеров (полипиррол, полианилин [83, 84]). Необходимо отметить, что последняя группа методов отличается относительной простотой исполнения, широким многообразием доступных исходных веществ, а также потенциалом формирования гомогенно допированных азотом УНМ.

Будучи внедренным в структуру графена, атом азота может находиться в одном из трех основных состояний, которые определяются конфигурацией его связей с соседними атомами: графитоподобный ( $N-C_3$ ), пиридиновый ( $C=N-C$ ) или пиррольный ( $C-N-C$ ) [71, 85] (рис. 2). В частности, пиридиновый атом азота связывается с двумя атомами углерода и вносит один  $p$ -электрон в общую  $\pi$ -систему. Пиррольный атом азота вносит два  $p$ -электрона в общую  $\pi$ -систему и связывается с атомами углерода с образованием пятичленного кольца. Графитоподобный атом азота замещает атом углерода в гексагональном кольце. При этом

пиридиновый и графитоподобный азот являются  $sp^2$ -гибридизированными, а пиррольный —  $sp^3$ -гибридизированным. Помимо указанных состояний пиридиновый атом азота может связываться с кислородом, образуя N-оксид [35, 86].

Отжиг ОГ в присутствии аммиака преимущественно приводит к внедрению атомов азота в пиридиновой и графитоподобной форме, а отжиг с полианилином и полипирролом — в пиридиновой и пиррольной форме [35]. Использование плазменной обработки приводит к формированию центров пиррольного, пиридинового и графитоподобного азота [69, 87], а также некоторого количества N-оксида [88]. Конкретная конфигурация атомов азота в модифицированных УНМ определяется методом синтеза и используемым прекурсором.

### 2.3. Графен и его производные, модифицированные атомами Р

Атомы фосфора обладают высокой донорной способностью, в связи с чем могут замещать собой атомы углерода в кристаллической решетке графена. Поскольку длина связи С–Р (1.84 Å) больше длины связи С–С (1.54 Å), при внедрении атома фосфора образуется пирамидальная структура с атомом фосфора в вершине [13]. В силу незначительно меньшей электроотрицательности фосфора (2.19) также происходит перераспределение заряда на поверхности УНМ и нарушение его электронейтральности [89].

Основным методом модифицирования графена и его производных фосфором является термическая обработка при высоких температурах (400–1000°C) в атмосфере Ar, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> с использованием различных прекурсоров. Как правило, в качестве прекурсоров фосфора выступает фосфорная кислота [90–93] и трифенилфосфин (ТФФ) [94–97], реже — фитиновая кислота [98], и гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM–PF<sub>6</sub>) [99]. Концентрация фосфора в полученных модифицированных наноматериалах составляет 0.6–4.96 ат. %. Исследований, посвященных другим методам синтеза, пока немного. Стоит отметить сольвотермальный синтез с использованием микроволн (прекурсоры — ОГ и фосфорная кислота) [100] и электрохимический метод (электролит — фитат натрия C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Na<sub>12</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub>), описанный в работе [101], которые позволяют достичь значений концентрации фосфора 20.4 и 7.0 ат. %, соответственно.

Согласно работам [90, 93], для получения модифицированного фосфором графена ОГ смешали с фосфорной кислотой и деионизованной водой с образованием гомогенной смеси, которую после обработки ультразвуком заморозили, высушили, а затем отжигали при 800°C в течение 2 ч в

атмосфере H<sub>2</sub>/Ar (5/95%). Значительное количество связей С–Р свидетельствует о внедрении атомов Р в решетку графена. Авторами работы [91] показано, что более высокая температура обработки способствует увеличению удельной поверхности до 1014 м<sup>2</sup>/г (1000°C), а в фотоэлектронном спектре P2p полученных образцов преобладают –С–РO<sub>2</sub> и –С–РO<sub>3</sub>.

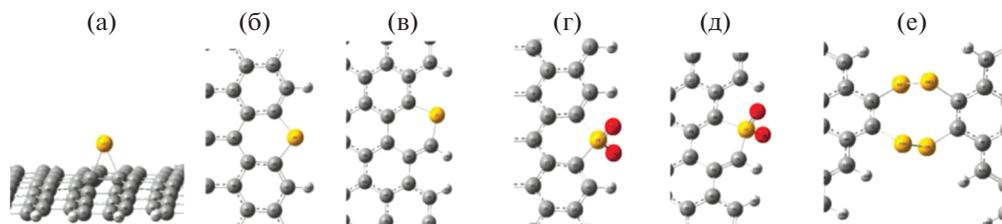
Применение ТФФ в качестве прекурсора фтора подробно описано в работе [94]. Смесь ОГ и ТФФ отжигали в печи при 950°C в течение 45 мин в атмосфере Ar. Авторы [95] выдерживали смесь ОГ, ТФФ и изопропанола при 1000°C в течение 30 мин в атмосфере Ar и еще 30 мин в атмосфере H<sub>2</sub>/Ar (10/90%), что позволило частично восстановить остаточные кислородные функциональные группы ОГ и снизить содержание кислорода. Содержание фосфора в полученных образцах составило 0.92–1.26 ат. %. При исследовании выявлено, что в образцах преобладают внедренные атомы фосфора, связанные с тремя  $sp^2$ -гибридизированными атомами углерода, однако присутствует и элементный фосфор.

Использование фитиновой кислоты для допирования фосфором графена подробно описано в [98]. В частности, смесь водной дисперсии ОГ и раствора фитиновой кислоты помещалась в автоклав и выдерживалась при 180°C в течение 12 ч, а затем отжигалась при 850°C в течение 2 ч в атмосфере N<sub>2</sub>. Приготовленный наноматериал содержит 2.4 ат. % фосфора. Элементное картирование полученных образцов указывает на достаточно равномерное распределение атомов Р по полученному образцу. Внедрение атомов фосфора в углеродную структуру подтверждается наличием связей С–Р, хотя часть атомов фосфора связана с кислородом Р–О.

### 2.4. Графен и его производные, модифицированные атомами серы

Согласно теории функционала плотности (ТФП), атомы серы могут адсорбироваться на поверхности графена (рис. 3а), замещать краевые атомы углерода (рис. 3б, 3в), замещать краевые атомы углерода с образованием оксида (рис. 3г, 3д) и образовывать кольцевой кластер, соединяющий два листа (рис. 3е) [34].

Согласно [102], в результате пиролиза ОГ и бензилдисульфида атомы серы могут быть инкорпорированы в структуру УНМ с помощью ковалентных связей. В частности, результаты исследований методом РФЭС выявили присутствие связей С–S–С (тиофен), С–SO<sub>x</sub>–С (x = 2, 3 и 4) и С–SH (тиол). При этом длина связи С–S (1.78 Å) примерно на 25% длиннее связи С–С (1.54 Å) [103]. В отличие от бора, азота и фосфора внедрение серы в структуру графена не вызывает суще-



**Рис. 3.** Формы атомов серы в составе графена согласно ТФП: адсорбированный атом S (а), замещение атомом S краевого атома С типа “зигзаг” (б) и “кресло” (в), замещение атомом S краевого атома С типа “зигзаг” (г) и “кресло” (д) с образованием оксида и образование кольцевого кластера (е). Шарики белого, серого, желтого и красного цветов обозначают атомы водорода, углерода, серы и кислорода, соответственно [34].

ственного перераспределения заряда, так как значения электроотрицательности углерода (2.55) и серы (2.58) близки между собой. Графен обладает нулевой спиновой плотностью (плотностью неспаренных электронов); несовпадение внешних орбиталей серы и углерода вызывает неравномерное распределение спиновой плотности на допированном серой материале, что может отвечать за его электрокаталитическую активность, например в РВК [102, 104].

Наиболее распространенными методами допирования графена и его производных атомами серы является высокотемпературная термическая обработка (чаще всего — пиролиз органических прекурсоров или термическое отшелушивание) при температурах 900–1100°C [13, 93, 105–109], а также этанол–термический синтез [110, 111] сольвотермальный/гидротермальный синтез [112, 113] и тионирование [114, 115].

Отжиг прекурсора графена (например, ОГ [93, 116]) в атмосфере газообразного серосодержащего вещества является простым, доступным и поэтому широко используемым методом допирования производных графена. Зачастую  $H_2S$  [117] используется в качестве источника серы, ОГ размещается на подложке из кремния или диоксида кремния, а допирование осуществляется посредством отжига при температуре  $\sim 1000^\circ C$ . Концентрацию серы в полученном материале и его пористую структуру можно варьировать путем изменения дозировки прекурсора серы и температуры нагрева [13, 93, 116]. Также для синтеза производных графена применяют термическую обработку ОГ и органических прекурсоров, таких как фенил дисульфид [102, 107, 118], бензил дисульфид [106, 119], сульфированный полианилин [105], дибензотиофен [120, 121] и др., а содержание серы варьируется в широких пределах 0.2–13.8 ат. % в зависимости от конкретной методики и прекурсора. Другим схожим подходом является метод термического отшелушивания [108]. В работе [109] авторы исследовали процесс термического отшелушивания ОГ в атмосфере  $SO_2$ ,  $H_2S$  или  $CS_2$  при 600 или  $1000^\circ C$ . Результаты исследо-

ваний методом РФЭС показали максимум C–S при  $\sim 286.5$  эВ, что указывает на успешное внедрение атомов серы при отслаивании и ее ковалентное связывание с углеродной структурой. Для ОГ, обработанного в атмосфере  $SO_2$ , характерна более высокая концентрация кислорода. Относительная концентрация серы в полученных образцах составила 0.10–11.99 мас. %.

Достаточно новым и экологически безопасным подходом является этанол–термический синтез. В работе [110] показано, что этот метод позволяет эффективно предотвратить образование окисленных форм серы, которые образуются при синтезе путем отжига. Сера в составе полученного материала находится преимущественно в форме C–S–C, а ее концентрация составила  $\sim 1.2$  ат. %, что сравнимо с образцами, приготовленными методом отжига.

Недавно в работе [113] был продемонстрирован простой сольвотермальный метод получения ВОГ, допированного серой. В частности, раствор ОГ в диметилсульфоксиде после ультразвуковой гомогенизации обрабатывали в тефлоновом автоклаве при  $180^\circ C$  в течение 18 ч. Сера в полученном материале присутствует в виде C–S–C (инкорпорирована в углеродную структуру) и незначительная доля — в окисленной форме [113]. Содержание серы (по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) составило 4.7–5.3 ат. %.

Тионирование является другим перспективным методом производства допированного серой графена, в котором ОГ используется в качестве прекурсора углерода [114, 115]. В частности, при обработке ОГ и  $P_4S_{10}$  в кипящем диметилформамиде, атомы кислорода в ОГ были частично замещены серой и одновременно восстановлены. Полученный наноматериал также содержит тиоловые группы [122], что способствует его растворению в различных растворителях и облегчает последующие этапы синтеза (в частности, если необходимо получить наноматериал, допированный несколькими элементами) [115], а подавляющая доля серы находится в форме тиофена [114]. Достигну-

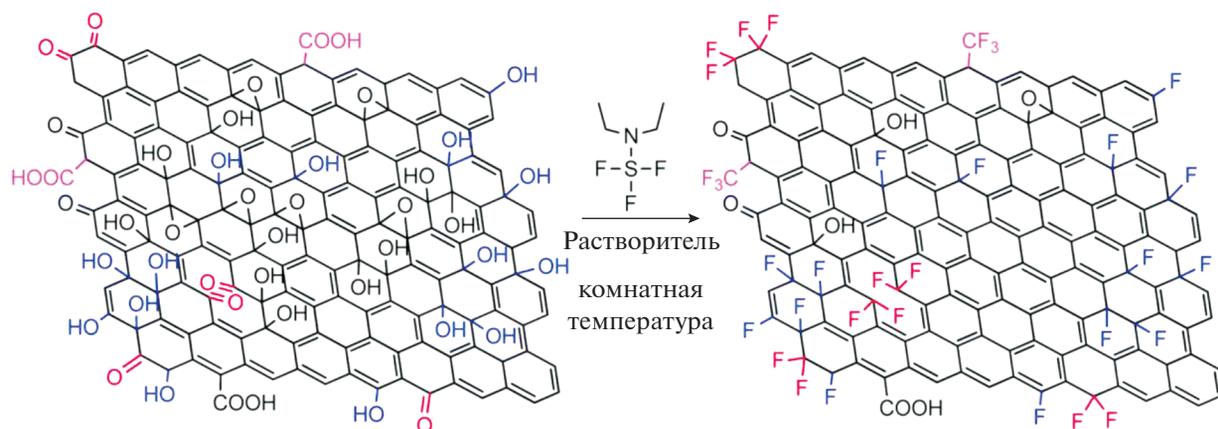


Рис. 4. Принципиальная схема синтеза фторированного графена при реакции между ОГ и диэтиламиносульфотрифторидом, при комнатной температуре [126].

тые значения концентрации серы составляют 1.06–2.2 ат. %.

### 2.5. Графен и его производные, модифицированные атомами фтора

Фторированные УНМ обладают важными отличительными свойствами, такими как химическая стабильность, возможность регулировать заштрихованную зону, хорошая теплопроводность и стабильность, а также, в некоторых случаях, супергидрофобность за счет своей уникальной структуры и полярной связи C–F [123–125]. Они содержат в своем составе различные фторуглеродные связи, включая ионные, донорно-акцепторные и ковалентные (C–F, C–F<sub>2</sub>, C–F<sub>3</sub>) с различным соотношением F/C [124]. Рисунок 4 иллюстрирует структурные изменения, которые происходят с ОГ в результате фторирования с использованием диэтиламиносульфотрифторида.

Основные методы приготовления УНМ, допированных фтором, включают в себя прямую обработку прекурсора фторсодержащим газом [127, 128], в том числе химическое парофазное осаждение [129], плазменные методы [130, 131], термический отжиг [132, 133] и различные “мокрые” химические методы синтеза [134–137]. Содержание фтора в модифицированном наноматериале в зависимости от методики синтеза и прекурсора может достигать 48 ат. % и более.

В частности, в работе [138] продемонстрирован простой и масштабируемый способ фторирования ВОГ с помощью прямой обработки УНМ газовой смесью N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> (20 об. % F<sub>2</sub>) при температурах 20–180°C и давлении 3 бар. Соотношение F/C, полученного фторированного ВОГ, достигало 1.05 при температуре 180°C и продолжительности процесса 72 ч. Результаты РФЭС линии C1s

показали следующее соотношение фторсодержащих компонентов: C–F : C–F<sub>2</sub> : C–F<sub>3</sub> = 5.5 : 6 : 11.9, причем содержание C–F<sub>3</sub> значительно возрастает с ростом содержания фтора в образце.

Химические методы модификации основаны на химической реакции между фторсодержащим прекурсором и раствором прекурсора углерода, а концентрация фтора и структура полученного наноматериала регулируются, главным образом, путем изменения концентрации раствора фторсодержащего прекурсора и температуры реакции [124]. К ним, в частности, можно отнести гидротермальный/сольвотермальный синтез [134–136], где в качестве прекурсоров фтора часто используют плавиковую кислоту (HF) [136].

При плазменной модификации зачастую используется плазма SF<sub>6</sub> [130, 131] или SF<sub>4</sub> [139]. В частности, в работе [131] показано, что при плазменной обработке однослойного графена содержание фтора зависит от продолжительности процесса, а максимальная концентрация атомов фтора составила 24.6 ат. % (при обработке в течение 20 с), что близко к результатам теоретических расчетов.

Интересно отметить, что при обработке многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) газообразным фтором или фторсодержащим газом фтор реагирует только с поверхностью внешнего углеродного слоя, в то время как внутренние слои остаются нетронутыми [123].

### 2.6. Выводы по разделу

К настоящему времени разработано большое число различных методов получения производных графена и других УНМ, допированных гетероатомами, концентрация которых варьируется в широких пределах от 0.1 до 20–25 ат. %. Получен-

ные материалы характеризуются высокой удельной площадью поверхности – от 300 (ВОГ) до 1500 м<sup>2</sup>/г (мезопористый углерод), и характеризуются, как правило, мезопористой структурой и низким средним диаметром пор (2–8 нм). Известные методы получения позволяют в некоторых пределах управлять не только концентрацией допантов в структуре УНМ, но и регулировать соотношение различных функциональных групп, что дает возможность управлять характеристиками допированных материалов в зависимости от поставленной задачи.

### 3. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЭ С ТПЭ

#### 3.1. Графеновые материалы, модифицированные одним элементом

**3.1.1. Графеновые материалы, модифицированные атомами бора.** Авторы [62, 140] сравнили характеристики ВОГ, допированного бором, в качестве носителя электрокаталитически активных частиц, синтезированных тремя различными методами, а именно путем восстановления боргидридом натрия (BG-1), полиольным (BG-2) и модифицированным полиольным методом (с использованием микроволнового излучения) синтеза (BG-3). Атомы бора находятся в форме  $BC_2O$ ,  $BCO_2$ ,  $BC_3$  и  $B_2O_3$  (непрореагировавший остаток ~1.5%). Полученные катализаторы были исследованы в составе водородно-кислородного ТЭ с ТПЭ. ТЭ на основе Pt/BG-3 продемонстрировал наибольшую удельную мощность – 565 мВт/см<sup>2</sup> (при 70°C), что в 3.3 раза выше по сравнению с ТЭ на основе Pt/G [62]. Такое значительное улучшение характеристики авторы связывают с высокой активностью ВОГ, допированного атомами В, по сравнению с недопированным носителем, которая в свою очередь связана с более низкой электроотрицательностью бора по сравнению с углеродом (облегчение адсорбции кислорода), а также их способностью быть донорами электронов. Pt/BG-3, полученный модифицированным полиольным методом, продемонстрировал более высокую удельную электрохимически активную поверхность (ЭАП) (49.57 м<sup>2</sup>/г Pt) за счет равномерного распределения более мелких наночастиц Pt (~4 нм) по сравнению с другими образцами [140].

Методом пиролиза смеси ОГ/ $H_3BO_4$  при 700°C синтезировали ВОГ, допированный бором, а катализатор на его основе – Pt/BG – удалось получить полиольным методом [141]. Для преодоления известного недостатка производных графена – релаксации нанолитов (агломерации) и сопутствующего снижения ЭАП и активности в РВК – авторы применили “интеркалирование” катализатора Pt/BG различным количеством сажи

(Pt/BG/C). МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе Pt/BG/C с добавкой 30 мас. % сажи в качестве катодного катализатора показал наилучшие рабочие характеристики, в частности при напряжении 0.6 В плотность тока составила 0.166 А/см<sup>2</sup>. Результат объясняется высокой активностью Pt/BG в РВК и формированием более крупных пор за счет внедрения частиц (агломератов) сажи в активный слой, способствующих ускорению диффузии кислорода к активным центрам. Дальнейшее повышение содержания сажи приводит к частичному экранированию наночастиц Pt и снижению ЭАП. Кроме того, показано, что Pt/BG также отличается более высокой долговечностью благодаря более прочной связи между наночастицами Pt и допированным носителем. Согласно результатам работы [142], допирование ВОГ атомами В в различной концентрации позволило значительно улучшить дисперсию наночастиц Pt по поверхности носителя и повысить содержание Pt в составе катализатора Pt/BG, которое сопровождалось снижением размера наночастиц Pt с 2.73 до 1.95 нм при содержании В около 3 ат. %. При этом увеличение содержания Pt (до 13%) оказалось пропорционально росту концентрации атомов В в носителе, конфигурации которых включают  $BC_2O$  и  $BCO_2$ . Допирование атомами В приводит к переносу  $\pi$ -электронов через сопряжение электронно-дефицитного атома В с неактивной  $\pi$ -электронной системой ВОГ. Работа выхода электрона из атомов В меньше, чем у атомов Pt (4.45 и 4.48 против 5.45 эВ). Следовательно, электрон переносится от атома В в допированном носителе к атому Pt, что приводит к увеличению содержания металлической Pt и соответствует улучшению кинетики РВК на катоде [142].

В работе [143] допированный бором ВОГ (полученный отжигом ОГ и  $H_3BO_4$  в атмосфере  $H_2/Ag$  при 1000°C) использован в качестве носителя катализатора Pt/BG (40 мас. % Pt) в реакции окисления метанола (РОМ). Допирование носителя атомами В в форме  $BC_2O$  и  $BCO_2$  позволило повысить число дефектов и обеспечить равномерное восстановление мелких наночастиц Pt. Высокая активность катализатора в РОМ связана со снижением энергии  $d$ -орбитали Pt и соответствующим ослаблением связи с отравляющими интермедиатами, например СО.

**3.1.2. Графеновые материалы, модифицированные атомами азота.** Допирование азотом позволяет изменять электронные свойства УНМ и придавать им полупроводниковые металлические свойства, в связи с чем допированные наноматериалы демонстрируют повышенную подвижность электронов по сравнению с их недопированными формами [144, 145].

Применение углеродных носителей, допированных азотом, не только способствует лучшей

дисперсии наночастиц Pt при их восстановлении [146, 147], но также повышает их стабильность [148, 149]. Согласно расчетам [150], внедренные атомы азота не связываются непосредственно с Pt, но способствуют двукратному увеличению энергии связи соседних атомов C и Pt, что, в свою очередь, предотвращает миграцию и рост наночастиц в условиях РВК, хотя в работе [151] показано, что существенная доля атомов N в электрокатализаторе на основе азотированного ВОГ (5 мас. % Pt) оказалась связана с Pt (Pt–N). Применение углеродных носителей, допированных азотом, способствует росту электрокаталитической активности наночастиц Pt в РВК. В частности, согласно [152], более высокая активность и стабильность электрокатализатора на основе азотированного ВОГ связана с (1) оптимальным размером и распределением наночастиц по поверхности носителя, (2) более высокой проводимостью носителя и (3) участием атомов азота непосредственно в качестве активных центров РВК. С другой стороны, повышение активности связывается и с взаимодействием между носителем и наночастицами на его поверхности, которое выражается в изменении их электронной структуры [153]. Предполагается, что перенос электронов от носителя на незаполненные орбитали Pt осуществляется посредством азотсодержащих групп, что приводит к увеличению электронной плотности наночастиц Pt, способствует поддержанию поверхности в металлическом состоянии и, таким образом, приводит к росту электрокаталитической активности наночастицы в РВК. Более высокая активность Pt на модифицированных азотом носителях в РВК связана с изменением энергии адсорбции кислорода на поверхности такого катализатора. Показано, что адсорбция атомарного кислорода слабее в случае углерода, допированного атомами азота, длина связи O–O увеличивается и диссоциация O<sub>2</sub> протекает легче, что объясняет сравнительно более высокую электрокаталитическую активность наночастиц Pt на модифицированных носителях в РВК [148, 151]. Сильное взаимодействие между Pt и пиридиновым N экспериментально и теоретически показано в [154], которое интерпретировано как способность кластера Pt<sub>4</sub> деформировать поверхность, формируя стабилизированный “карман” с одним атомом N и двумя атомами C. Указанное взаимодействие вызывает сдвиг энергии связи пиридинового азота величиной 0.5 эВ и поддерживает положительный заряд Pt, выражающийся в росте доли Pt<sup>2+</sup> на соответствующем спектре. Также авторы отмечают корреляцию между возросшей активностью катализаторов (в форме потенциала полувольты  $E_{1/2}$ ) и содержанием азота в пиридиновой форме. Аналогично, корреляция между концентрацией азота в пиридиновой форме и электрокаталитической активностью наночастиц Pt на модифицированном носителе отмечает-

ся в работе [147]. Результаты работы [155] показывают, что графитоподобный N в допированном носителе NC может способствовать нуклеации и дисперсии наночастиц в силу электрон-донорного характера орбитали  $p_z$ , а пиридиновый N способствует их закреплению за счет образования связей  $Np_x-Me$ . Делокализация переноса электронов приводит к снижению поляризации между носителем и наночастицами, подавляя окисление последних и поддерживая поверхность наночастиц в металлическом состоянии.

Результаты, представленные авторами [156], свидетельствуют о том, что использование углеродного материала, допированного атомами азота, позволяет повысить активность катализатора на основе Pt и углеродного ксерогеля, и этот эффект усиливается при увеличении концентрации азота в пиридиновой и пиррольной форме в составе ксерогеля. С другой стороны, согласно результатам модельных исследований [157], пять возможных конфигураций атомов N (пиридиновая, графитоподобная, пиррольная, аминная и N-оксид) в разной степени могут усилить взаимодействие Pt с УНТ, однако только графитоподобный N может достаточно сильно изменить спиновую плотность и плотность заряда Pt, а также уменьшить запрещенную зону между высшими заполненными и низшими незанятыми молекулярными орбиталями. Другими словами, графитоподобный N оказывает наиболее сильное влияние на повышение активности нанесенных на модифицированные УНТ наночастиц Pt. Между тем, на примере модельной реакции выделения водорода (из H<sup>+</sup>) экспериментально показана прямая корреляция собственной активности наночастиц Pt с содержанием графитоподобного N [157].

Сольвотермический метод синтеза, предложенный авторами [158], позволяет получить электрокатализатор Pt/N–rGO, в котором наночастицы Pt со средним размером около 2.8 нм равномерно распределены по поверхности азотированного ВОГ. Полученный электрокатализатор продемонстрировал высокую активность и стабильность в РВК. Это обеспечивается как эффективной морфологией электрокатализатора, так и высокой активностью наночастиц благодаря преобладанию в структуре кристаллической решетки граней Pt (111) и влиянию внедренных атомов азота. Авторы заключают, что атомы азота служат “мостами” между углеродной матрицей носителя и наночастицами Pt (посредством связей Pt–N и C–N): увеличивается энергия связи наночастиц с носителем и происходит перераспределение заряда в пользу последних. В результате увеличивается стабильность и активность наночастиц Pt. При этом обнаруженные конфигурации атомов азота включают пиридиновый, пиррольный, графитоподобный азот, N-оксид и

Pt–N. Авторы полагают, что пиридиновый (24.7%) и пиррольный (34.7%) азот отвечают за низкое сопротивление носителя, поскольку их  $sp^2$ -гибридизация не нарушает сопряжение связей ВОГ.

Одноступенчатый метод, представленный в работе [159], позволяет синтезировать наночастицы Pt на поверхности ВОГ, допированного атомами N. Метод основан на отжиге ацетилацетоната Pt и ОГ в атмосфере  $NH_3$  при температуре 500–700°C. Представленный метод синтеза обеспечивает такие преимущества, как: (1) исключает возможность загрязнения катализатора хлором, (2) обеспечивает оптимальный для РВК размер наночастиц Pt (2–3 нм) и (3) содержание 5 мас. % N в пиридиновой и пиррольной форме. Кроме того, предложенный одностадийный метод синтеза авторы характеризуют как достаточно быстрый, воспроизводимый и масштабируемый. Другим важным преимуществом является отсутствие хлорсодержащих прекурсоров (таких как, например, гексахлорплатиновая кислота, которая используется в общепринятых методиках восстановления наночастиц Pt), что позволяет исключить наличие остаточного хлора и возможное отравление активных центров катализатора. Активность полученных электрокатализаторов оказалась сравнима с активностью коммерческого электрокатализатора Pt/C как в кислой, так и в щелочной среде, а их стабильность осталась за рамками исследования.

Гибридная методика для приготовления допированного атомами азота графенового аэрогеля, предложенная авторами [160], включает в себя гидротермальную самосборку, лиофилизацию и термическую обработку. В результате удалось получить наночастицы Pt, распределенные по поверхности графенового аэрогеля, допированного азотом. Полученный катализатор характеризуется взаимосвязанной трехмерной пористой структурой, высоким содержанием азота (4.66 ат. %) и равномерным распределением наночастиц по размерам (со средним размером ~2 нм), высоким значением ЭАП – до 90.7 м<sup>2</sup>/г, активностью и циклической стабильностью в реакции электроокисления метанола (сохраняет 55.9% ЭАП после 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.2 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ)<sup>2</sup>) по сравнению с Pt/G (21.3% от ЭАП). Необходимо отметить, что в составе катализатора обнаружен пиридиновый, пиррольный и графитоподобный азот, а также N-оксид. В более поздней работе [161] предложен иной метод получения графенового аэрогеля с использованием металлоорганической каркасной структуры

ZIF-8. Ее использование способствует снижению рестекинга графеновых нанолитов и более равномерному распределению наночастиц Pt. С помощью простого гидротермального метода авторами [162] синтезирован катализатор на основе наночастиц Pt, нанесенных на поверхность вспененного азотированного графена. По мнению авторов, трехмерная взаимосвязанная пористая структура вспененного носителя способствует равномерному распределению наночастиц Pt и иономера, а также транспорту реагентов к активным центрам РВК. Максимальная удельная мощность МЭБ ТЭ с ТПЭ (Nafion 117) на основе полученного катализатора оказалась вдвое выше (394 мВт/см<sup>2</sup>) по сравнению с МЭБ на основе коммерческого катализатора Pt/C.

В работе [163] в качестве носителя предложен эксфолиированный азотированный графен с углеродными наносферами, размещенными между его плоскостями. Полученный на основе такого носителя и Pt-катализатор продемонстрировал увеличение активности и стабильности в РВК, хотя исследований МЭБ ТЭ с ТПЭ на его основе не проводилось.

Авторы [164, 165] синтезировали многослойный электрокатализатор, в котором УНТ (или УНТ, допированные азотом) использовались в качестве носителя наночастиц Pt, которые в свою очередь стабилизировались путем нанесения поверх слоя поливинилпирролидона, который далее был преобразован (путем карбонизации в атмосфере азота) в углеродную пленку, допированную азотом (CN). Показано, что внешний допированный слой углерода обеспечивает высокую стабильность наночастиц Pt и поддержание высокой степени использования Pt на протяжении ускоренного стресс-тестирования, оказывая при этом незначительное влияние на активность электрокатализатора в РВК по сравнению с катализатором без CN-покрытия. МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного многослойного композита в качестве катодного катализатора продемонстрировал более высокую максимальную удельную мощность по сравнению с МЭБ на основе коммерческого Pt/C (0.6–0.65 и 0.35 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно), а нанесение второго CN-слоя несколько снизило это значение (на 0.05 Вт/см<sup>2</sup>), что вполне компенсируется возросшей стабильностью. С другой стороны, полученные значения невелики для МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ, изготовленного в лабораторных условиях. Позднее с помощью CN-пленки, полученной методом карбонизации *in situ* полимеризованного полианилина, удалось стабилизировать наночастицы PtRu для реакции электроокисления метанола [166].

Близкий метод стабилизации наночастиц Pt предложен в работах [167, 168], где авторы приго-

<sup>2</sup> Здесь и далее потенциалы приводятся относительно стандартного водородного электрода сравнения, если не указано иное.

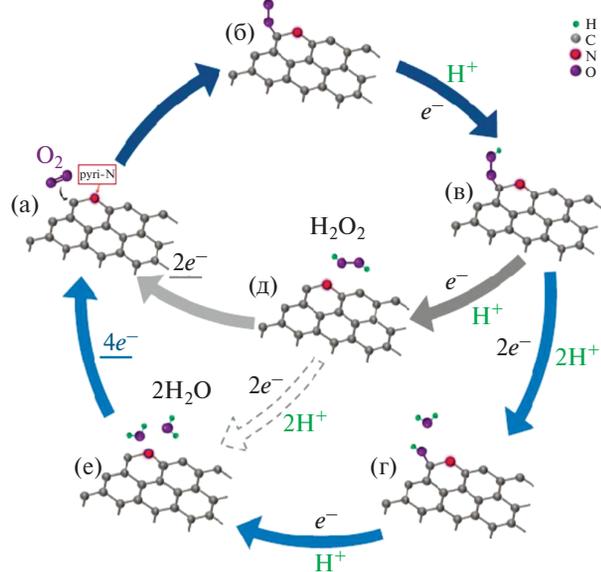


Рис. 5. Механизм РВК на углеродном материале, допированном азотом [171].

товили наночастицы Pt размером около 4–5 нм, инкапсулированные в углерод, допированный азотом. Необходимо отметить, что впервые предложенная авторами методика приготовления такого электрокатализатора является одностадийной, что достигнуто за счет термической обработки Pt-анилинового комплекса, полученного, в свою очередь, путем ультразвуковой обработки смеси прекурсора Pt ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), углеродной сажи и мономера анилина. Авторы полагают, что более высокая активность полученного электрокатализатора в РВК (измеренная в жидком электролите) связана с дополнительными активными центрами (пиридиновые атомы азота, внедренные в  $sp^2$ -структуру углеродной оболочки), хотя характеристики водород-кислородного ТЭ на его основе заметно уступают коммерческому катализатору из-за возросшей толщины катодного АС. Максимальной удельной мощности МЭБ ТЭ с ТПЭ ( $\sim 0.95 \text{ Вт/см}^2$ ) удалось достичь снизив загрузку катализатора и, соответственно, содержание Pt с 0.2 до 0.04 мг/см<sup>2</sup> [167]. Главным преимуществом полученных катализаторов является их более высокий ресурс, определенный с помощью ускоренного стресс-тестирования активного в составе МЭБ ТЭ с ТПЭ (5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.2 В отн. СВЭ в атмосфере азота).

Применение УНМ, допированных азотом, перспективно и в качестве носителя анодного катализатора реакции окисления водорода. Согласно результатам, приведенным в работе [169], допирование графена азотом снижает его стабильность, однако, повышает толерантность катализатора на

его основе к СО. Увеличение толерантности к СО авторы связывают с образованием дополнительных дефектов и снижением энергии адсорбции СО. При этом атомы азота распределены следующим образом: пиридиновый – 31%, пиррольный – 35.5% и графитоподобный – 33.5, и влияние конкретных форм азота не рассматривалось [169]. В работе [170] удалось получить углеродные нанолиты с высоким содержанием азота (до 12 ат. %) и иммобилизованными на их поверхности атомами Pt. Полученный электрокатализатор (Pt/CNS) продемонстрировал высокую активность в реакциях окисления и выделения водорода. Активность Pt/CNS в 7 раз превосходила активность Pt/C (20 мас. %) в реакции окисления водорода (в жидком электролите на вращающемся дисковом электроде). Однако, для достижения характеристики МЭБ ТЭ, эквивалентной МЭБ с Pt/C, пришлось повысить загрузку Pt на аноде (в случае Pt/CNS) до 0.025 мг Pt/см<sup>2</sup>, что составило половину от таковой на аноде в МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе Pt/C (20 мас. %) (табл. 2).

За последнее время были достигнуты некоторые успехи в области разработки не содержащих металлических наночастиц катодных электрокатализаторов в ТЭ с ТПЭ. На примере катализаторов на основе высокоориентированного пиролитического графита авторы [171] предлагают следующий механизм протекания РВК (рис. 5): в начале молекула кислорода адсорбируется на атом углерода, соседний с атомом азота в пиридиновой форме (основной центр Льюиса), с последующим протонированием. Далее реакция может идти по 4- или 2-электронному пути. В первом случае два протона присоединяются к двум атомам кислорода, что приводит к разрыву связи O–OH и образованию адсорбированной частицы OH и молекулы H<sub>2</sub>O (рис. 5г). Дополнительный протон реагирует с адсорбированной частицей OH с образованием второй молекулы H<sub>2</sub>O (рис. 5е). Во втором случае в результате реакции протона и OOH образуется H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которая может вновь адсорбироваться и восстановиться с образованием двух молекул H<sub>2</sub>O. В любом случае атомы углерода рядом с азотом в пиридиновой форме выступают в качестве активных центров, на которых адсорбируются молекулы кислорода на первой стадии РВК [171].

Влияние конфигурации атомов азота, внедренного в УНМ, на их активность в РВК было изучено в работе [172]. Указанные УНМ получали методом высокотемпературного синтеза. Образцы УНМ показали высокую активность в РВК, при этом их активность не коррелирует с концентрацией атомов N в графитоподобной форме, но хорошо коррелирует с концентрацией атомов N в пиридиновой форме. Аналогичный тренд также обнаружен и в отношении активности получен-

Таблица 2. Сравнительные характеристики различных МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе различных модифицированных производных графена

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой		Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Стабильность	Источ- ник	
	катали- затор	доля Pt в катализа- торе, %		загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>	катализатор	доля Pt в катали- заторе				загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	20	2.5	Nafion 212	NF-CC (пористый углерод, допированный атомами N и F)	20	2	0.043 при 0.278 А/см <sup>2</sup> и 80°С	NF-CC: незначительный сдвиг E <sub>1/2</sub> после 10000 циклов (0–1 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.1 М HClO <sub>4</sub> при 50 мВ/с). Pt/C: уменьшение E <sub>1/2</sub> на ~50 мВ после 10000 циклов (те же условия)	[215]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	40	0.5	Nafion	P12-900 (графен, допированный атомами Fe и S)	-	2	0.345 при 1.1 А/см <sup>2</sup> и 60°С	P12-900: уменьшение E <sub>1/2</sub> на 30 мВ после 10000 циклов (0.6–1 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при 10 мВ/с) Pt/C: уменьшение E <sub>1/2</sub> на 73 мВ после 5000 циклов (те же условия)	[210]
H <sub>2</sub> /воздух (сухой/100)	Tanaka TEC10E 40E	40	0.4	Nafion XL	YS-F-14% (фрорированная графитизированная углеродная сажа)	24	~0.4	~0.42 при 0.8 А/см <sup>2</sup> и 80°С	YS-F-14%: потеря 48% ЭАП после 15000 циклов (прямоугольная волна 0.6–1 В, 3/3 с)*1; 62% ЭАП после 5000 циклов (прямоугольная волна 1–1.5 В, 3/3 с) Pt/C: потеря 7 и 69% ЭАП, соответственно*	[196]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (?/?)	Pt/C (E-TEK)	-	0.5	Nafion 112	Pt/CNx	30	0.2	0.7 при 1.7 А/см <sup>2</sup> и 80°С 0.35 при 1.2 А/см <sup>2</sup> и 80°С	-	[153]

Таблица 2. Продолжение

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой			Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Стабильность	Источ- ник								
	катали- загор	доля Pt в катализа- торе, %	загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>		катализатор	доля Pt в катали- загоре	загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>											
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	28.2	0.2	Nafion 211	Fe-N-C-Phen	-	4	0.56 при ~1.5 А/см <sup>2</sup> и 80°С 0.87 при ~2 А/см <sup>2</sup> и 80°С 1.06 при ~2.1 А/см <sup>2</sup> и 80°С 1.4 и 80°С 0.26 при ~0.42 А/см <sup>2</sup> и 80°С 0.34 при ~0.6 А/см <sup>2</sup> и 80°С 0.38 при ~0.7 А/см <sup>2</sup> и 80°С	<b>Fe-N-C-Phen-PANI:</b> Снижение плотности тока (-70 мА/см <sup>2</sup> ) при 0.6 В после 5000 циклов (0.6-1 В, МЭБ на основе Nafion 115, 80°С, 50 мВ/с)*. Снижение E <sub>1/2</sub> на 18 мВ после 10000 циклов (0.6-1 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50 мВ/с)	[180]								
											Pt/C	28.2	0.2	Fe-N-C-PANI	19.22	0.3	0.29 при 0.655 А/см <sup>2</sup> и 40°С 0.394 при 0.84 А/см <sup>2</sup> и 40°С	<b>Pt/N-graphene:</b> сниже- ние E <sub>1/2</sub> на 33 мВ после 10000 циклов (0,6- <sup>2</sup> В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 мВ/с). <b>Pt/N-</b> <b>graphene foam:</b> снижение E <sub>1/2</sub> на 24 мВ после 10000 циклов (те же условия)
											Fe-N-C-Phen-PANI	-	-	Fe-N-C-PANI	19.48			
											Fe-N-C-Phen-PANI	-	-	Fe-N-C-PANI	18.7	1.5	0.7 при 1.7 А/см <sup>2</sup> и 80°С	<b>Pt/FeN-GnPs:</b> 85.8% ЭАП после 3000 циклов (0-1 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.1 М НClO <sub>4</sub> ) <b>Pt/C:</b> 24.2% ЭАП после 3000 циклов (те же усло- вия)
H <sub>2</sub> /воздух (100/100)	Pt/C	19.87	0.1	Nafion 117	Pt/N-graphene	19.22	0.3	0.29 при 0.655 А/см <sup>2</sup> и 40°С 0.394 при 0.84 А/см <sup>2</sup> и 40°С	<b>Pt/N-graphene:</b> сниже- ние E <sub>1/2</sub> на 33 мВ после 10000 циклов (0,6- <sup>2</sup> В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 мВ/с). <b>Pt/N-</b> <b>graphene foam:</b> снижение E <sub>1/2</sub> на 24 мВ после 10000 циклов (те же условия)	[162]								
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	40	0.4	Nafion 112	Pt/FeN-GnPs	18.7	1.5	0.7 при 1.7 А/см <sup>2</sup> и 80°С	<b>Pt/FeN-GnPs:</b> 85.8% ЭАП после 3000 циклов (0-1 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.1 М НClO <sub>4</sub> ) <b>Pt/C:</b> 24.2% ЭАП после 3000 циклов (те же усло- вия)	[183]								

Таблица 2. Продолжение

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой			Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Стабильность	Источ- ник					
	катали- загор	доля Pt в катализа- торе, %	загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>		катализатор	доля Pt в катали- загоре	загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>								
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	20	0.5	Nafion 211	Fe/N/S–MC	–	3	0.386 при 1.15 А/см <sup>2</sup> и 80°С	Fe/N/S–MC: снижение E <sub>1/2</sub> на 27 мВ после 10000 циклов (0.7–1.2 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50 мВ/с при 25°С) Fe/N–MC: снижение E <sub>1/2</sub> на 48 мВ после 10000 циклов (те же условия)	[204]					
											Pt/GNF	~20	0.10	0.548 при 1.25 А/см <sup>2</sup> при 70°С	Pt/C: ЭАП 33% после 10000 циклов (0–1.05 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М HClO <sub>4</sub> , 50 мВ/с). Стабильность носителя: 27% ЭАП после 500 цик- лов (прямоугольная волна 1.4–0.6 В, 150/30 с, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М HClO <sub>4</sub> )
Pt/NF–GNF	~20	0.10	0.867 при 1.9 А/см <sup>2</sup> при 70°С												
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (80/80)	Pt/C	20	0.10	Nafion 212	Pt/GNF	~20	0.10	0.548 при 1.25 А/см <sup>2</sup> при 70°С	Pt/C: ЭАП 33% после 10000 циклов (0–1.05 В, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М HClO <sub>4</sub> , 50 мВ/с). Стабильность носителя: 27% ЭАП после 500 цик- лов (прямоугольная волна 1.4–0.6 В, 150/30 с, насыщ. O <sub>2</sub> р-р 0.5 М HClO <sub>4</sub> )	[216]					

Таблица 2. Окончание

Топливо/ окислитель (влажность, %)	Анодный каталитический слой			Мембрана	Катодный каталитический слой			Максимальная удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Стабильность	Источ- ник
	катали- затор	доля Pt в катализа- торе, %	загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>		катализатор	доля Pt в катали- заторе	загрузка платины, мг Pt/см <sup>2</sup>			
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (увлажнен- ные)	Pt/C	21	0.2	Nafion 212	Pt/NC	21	0.4	0.365 при 0.98 А/см <sup>2</sup> при 60°C	Плотность тока МЭБ су- щественно не изменилась после 20 ч при 0.5 В и 60°C	[146]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	20	?	Nafion N211	N-G-CNT/KB	—	0.5	0.3 при 1 А/см <sup>2</sup>	Плотность тока МЭБ снизилась на 20% после 100 ч непрерывной работы при 0.5 В	[175]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/C	40	0.1	Nafion 212	N-CNT/Pt/NC	40	0.1	0.604 при 1.4 А/см <sup>2</sup>	N-CNT/Pt/NC: 35% ЭАП после 42000 циклов (прямоугольная волна 0.6–1 В, 3/3 с)	[164]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (90/90)	Pt/C	20	0.1	212 CS Nafion	Pt/DPC	20	0.2	0.520 при 1.85 А/см <sup>2</sup>	Плотность тока МЭБ существенно не измени- лась после 35 ч непре- рывной работы при 0.6 В	[60]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (увлажнен- ные)	Pt/C	20	0.2	Nafion 212	DPC	—	2	0.021 при 2.4 А/см <sup>2</sup>	—	[62]
					Pt/BG-1	35	0.4	0.540 при 1.25 А/см <sup>2</sup>	—	
					Pt/BG-2 Pt/BG-3	—	—	0.580 при 1.39 А/см <sup>2</sup> 0.650 при 1.6 А/см <sup>2</sup>	Плотность тока МЭБ существенно не измени- лась после 25 ч непре- рывной работы при 0.6 В	
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (90/90)	Pt/C	40	0.25	Nafion 212 CS	Fe-NSG	—	4	0.225 при 0.870 А/см <sup>2</sup> при 80°C; 0.115 при 0.580 А/см <sup>2</sup> при 50°C	Плотность тока МЭБ существенно не измени- лась после 50 ч непре- рывной работы при 0.4 В	[108]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (?/?)	Pt-C	?	0.2	Nafion NR211	F,N,S-rGO	—	1.5	0.045 при 1.45 А/см <sup>2</sup>	—	[115]
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100/100)	Pt/NCS	20	0.025	Gore M820.15	Pt/C	47	0.033	0.63 при 1.5 А/см <sup>2</sup>	—	[170]

<sup>1</sup> Здесь и далее в таблице знаком “\*\*” обозначены результаты, полученные при проведении стресс-тестирования в составе МЭБ.

<sup>2</sup> В источнике не указан верхний предел диапазона циклирования. Авторы полагают, что это значение, вероятно, составляет 1 или 1.2 В.

ных УНМ в реакции выделения кислорода. В более поздней работе [173] авторам удалось получить УНМ методом высокотемпературного отжига с использованием MgO, допированного Fe. Показано, что их активность в РВК можно существенно повысить с помощью промывки HCl, что связывается с удалением неактивных металлических частиц и непроводящего оксидного слоя, блокирующего активные центры РВК. При этом необходимы дальнейшие исследования, которые позволили бы прояснить роль собственно атомов азота: являются ли они непосредственно активными центрами РВК или же придают соседним атомам углерода свойства оснований Льюиса и способность выступать в роли активных центров? Например, в работе [174] продемонстрирован подход, включающий расчеты по ТФП и постреакционное исследование РФЭС-спектра катализаторов после потенциостатической поляризации, которая позволяет пронаблюдать изменение азотных функциональных групп в катализаторе вида  $CN_x$  в результате протекания РВК и проанализировать роль различных конфигураций азота в механизме РВК [174]. Авторы [175] синтезировали композит, состоящий из графеновых нанолент и УНТ, допированных азотом (Г-УНТ-N), которые получили в несколько стадий: сначала методом Хаммера был получен ОГ, который затем в смеси с окисленными УНТ лиофильно высушивался, и смесь отжигалась в атмосфере  $NH_3$  при  $800^\circ C$  в течение 3 ч. Полученный композит Г-УНТ-N продемонстрировал высокую активность в РВК по сравнению с УНТ-N и ВОГ, допированным азотом, в кислой среде благодаря своей уникальной пенообразной трехмерной структуре, которая не нарушается при модельных исследованиях на дисковом электроде. Удельный ток в МЭБ водородно-кислородного ТЭ с ТПЭ составил 30 А/г при 0.8 В, а максимальная удельная мощность — 300 Вт/г. Необходимо отметить, что при приготовлении АС добавление углеродной сажи (Ketjenblack, 2 мг/см<sup>2</sup>) вызвало увеличение плотности тока ТЭ на ~85% в области низких значений напряжения (<0.4 В), хотя углеродная сажа практически не обладает электрокаталитической активностью в РВК. Это можно объяснить тем, что введение сажи приводит к образованию сети пор и соответствующему ускорению диффузии  $O_2$ , так как пористость АС на основе Г-УНТ-N (без введения сажи) значительно снижается при формировании соответствующего МЭБ путем прессования [175].

Отдельно необходимо отметить разработки, посвященные катализаторам РВК на основе благородных металлов и допированных УНМ, таких как М/N/C (где М = Fe, Co, Mn и др.). Подробному рассмотрению катализаторов такого типа посвящен ряд обзорных работ [176–178].

Сравнительно высокая активность и стабильность указанных катализаторов обусловлена особенностями координации атома металла (Fe, Co и др.) и четырех окружающих атомов N, которые образуют активный центр РВК. В целом к настоящему времени достигнут существенный прогресс в разработке активных и достаточно стабильных катализаторов этого типа: максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ достигает 1.18 Вт/см<sup>2</sup> при 0.47 В (мембрана Nafion 211,  $80^\circ C$ , относительная влажность газов 100%, избыточное давление газов 2.5 бар) [179], однако для успешного замещения катализаторов на основе Pt в МЭБ ТЭ с ТПЭ необходимы дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию структуры и морфологии катодов на основе М/N/C. Катоды на основе М/N/C и других неплатиновых катализаторов оказываются более толстыми, что приводит к дополнительным транспортным ограничениям (особенно при использовании воздуха в качестве окислителя), неэффективной трехфазной границе и др. [177].

В работе [180] предложена методика получения катализатора Fe/N/C, используя одновременно два прекурсора азота — полианилин и фенантролин. Максимальная удельная мощность водород-кислородного и водород-воздушного ТЭ с ТПЭ на основе мембраны Nafion 211 достигла 1.06 и 0.38 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно, что существенно превосходит характеристики МЭБ ТЭ на основе Fe/N/C, полученного из полианилина или фенантролина в отдельности. Это объясняется уникальной структурой полученного катализатора, которая сочетает высокую удельную поверхность и долю мезо- и макропор. Фенантролин выступает в роли порообразователя, который “расширяет” оболочку полианилина при разложении, структура которого, в свою очередь, трансформируется в графеноподобную. В работе [181] предлагается использовать цепочки из наночастиц  $SiO_2$ , которые позволяют регулировать мезопористую структуру АС и повысить гидрофобность его поверхности — улучшить транспортные свойства АС с высокой нагрузкой неплатинового катализатора Fe/N/C. Кроме того,  $SiO_2$ -Fe/N/C характеризуется большей долей атомов N в пиридиновой форме и большим числом дефектов (исследование методом рамановской спектроскопии показали существенно более высокие значения  $I_D/I_G$  катализатора  $SiO_2$ -Fe/N/C (1.07) по сравнению с Fe/N/C (0.87)), которые компенсируют снижение удельной активности катализатора, а также существенным снижением транспортных потерь. В частности, плотность тока МЭБ водород-воздушного ТЭ с ТПЭ (на катоде: 3.0 мг/см<sup>2</sup> Fe/N/C + 0.6 мг/см<sup>2</sup>  $SiO_2$ ) при напряжении 0.4 В выросла с 620 до ~780 мА/см<sup>2</sup> (данные приведены за вычетом омических потерь). В качестве носи-

теля катализатора предложен ВОГ, полученный из биомассы, и рассмотрено влияние различных прекурсоров азота на этапе пиролиза на активность катализатора Fe–N–RGO в РВК в кислом электролите [182]. Показано, что двухстадийный пиролиз позволяет удалить летучие компоненты и сформировать стабильные активные центры: графитоподобный N и Fe–N<sub>x</sub>.

С другой стороны, графеновые нанопластины, допированные Fe и N, также могут выступать носителем для наночастиц Pt. Согласно результатам работы [183], такой подход позволяет добиться увеличения активности и стабильности электрокатализатора, а также снижения загрузки Pt на катоде МЭБ ТЭ с ТПЭ. В частности, при снижении загрузки Pt вдвое, значение удельной мощности МЭБ ТЭ с ТПЭ составило ~70% от значения для МЭБ на основе коммерческого катализатора Pt/C (~0.7 Вт/см<sup>2</sup>, в расчете на Pt – 3.6 Вт/мг Pt).

В [184] впервые рассмотрены продолжительные (500 ч) ресурсные исследования ТЭ с прямым окислением метанола, в котором используется коммерческий катализатор Fe/N/C (фирмы Parajito Powder LLC). Использование неплатинового катализатора позволило повысить концентрацию метанола до 5 М, несмотря на его высокий кроссовер. В ходе хроноамперометрического теста после 500 ч непрерывной работы при напряжении 0.3 В плотность тока ТЭ упала на 80% до 25 мА/см<sup>2</sup>. Помимо уже описанных в литературе механизмов деградации катализатора РВК, таких как “вымывание” металла из Fe/N/C, затопление микропор и окисление углерода, авторы отмечают растворение Ru (из анодного катализатора) и его последующую миграцию и осаждение на катоде, которая ведет к снижению проводимости ТПЭ и снижению активности катодного катализатора.

**3.1.3. Графеновые материалы, модифицированные атомами фосфора.** Фосфор, обладая более низкой электроотрицательностью по сравнению с углеродом (табл. 1), способен успешно внедряться в структуру графена с образованием связей С–Р, что приводит к возникновению структурных дефектов, благоприятных для равномерного осаждения наночастиц Pt [93, 185, 186]. Действительно, согласно результатам работы [90], внедренные атомы Р обеспечивают больше центров для закрепления наночастиц Pt и способствуют более равномерному распределению наночастиц и снижению их среднего размера с 3.12 до 2.68 нм, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Полученный полиольным методом катализатор Pt/PГ проявляет более высокую активность в РОМ в кислой среде. В частности, пиковая плотность тока окисления метанола на циклической вольтамперограмме (измеренной в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 М СН<sub>3</sub>ОН) составила 687 А/г

Pt, что в 1.54 и 2.42 раза выше по сравнению с Pt/G и коммерческим катализатором Pt/C соответственно. Кроме того, Pt/PГ проявил более высокую стабильность в ускоренном стресс-тестировании и высокую устойчивость к отравлению СО. Такой эффект от допирования атомами Р связан с образованием большего числа кислородсодержащих частиц, способствующих более полному и быстрому окислению метанола, а также снижению величины энергии связи Pt с отравляющими ее частицами (например, СО) [90].

**3.1.4. Графеновые материалы, модифицированные атомами серы.** Как упоминалось выше, инкорпорирование атомов S в УНМ, благодаря небольшой разнице в электроотрицательности элементов, не вызывает существенного перераспределения заряда, а рост каталитической активности, по-видимому, связан с перераспределением спиновой плотности в результате внедрения атомов серы. Кроме того, Pt способна прочно связываться с S, что обычно выражается в отравлении металлических активных центров [187]. С другой стороны, в случае инкорпорирования атомов S в структуру носителя это свойство можно использовать для усиления взаимодействия между активными наночастицами Pt и носителем [46].

Авторам работы [188] удалось получить допированный серой графен методом пиролиза и исследовать его в качестве носителя для наночастиц Pt (Pt/SG) в РВК. Максимум на спектре Pt4f образца Pt/SG характеризуется положительным сдвигом величиной 0.23 эВ по сравнению с Pt/G. Это указывает на более сильное взаимодействие между Pt и носителем и облегчение переноса электронов от носителя к активным центрам, что в конечном счете приводит к увеличению активности в РВК. Pt/SG обладает более высокой удельной активностью в РВК (139 А/г Pt при 0.9 В по сравнению с коммерческими Pt/C (121 А/г Pt) и Pt/G (101 А/г Pt) при близких значениях среднего размера наночастиц 2.1–2.25 нм (по результатам анализа изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии). Ускоренное стресс-тестирование Pt/SG продемонстрировало также и его высокую электрохимическую стабильность: остаточное значение ЭАП Pt/SG составило 87%, что существенно выше значений Pt/C (48%) и Pt/G (54%). После стресс-тестирования наночастицы Pt предпочтительно переосадились в областях носителя, богатых серой, а средний размер частиц вырос незначительно (до 2.3, 3.8 и 5.25 нм у Pt/SG, Pt/G и Pt/C, соответственно). Такие результаты авторы связывают с сильным взаимодействием между допированным носителем и Pt, что подтверждается также и результатами моделирования. Подобный характер влияния допирования носителя атомами серы на активность и стабильность катализатора в РВК показан и в работе [189] для

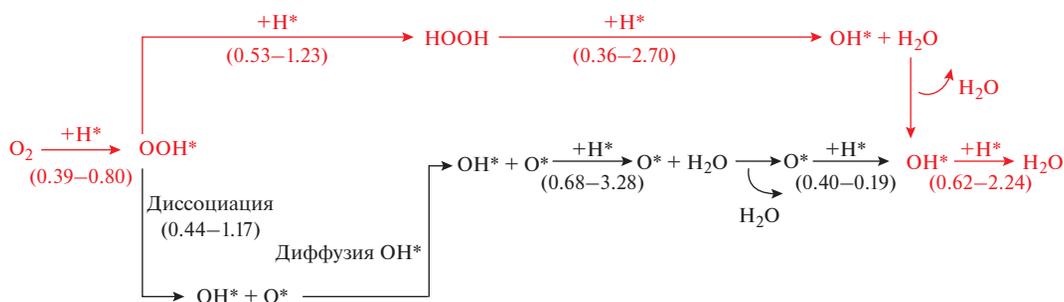


Рис. 6. Предполагаемые механизмы РВК для допированного серой графена. Предпочтительный путь обозначен красными линиями [191].

наностержней Pt на допированном серой ВОГ. Позднее авторы [190] показали, что катализатор PtNW/SG-2 с содержанием серы 1.40 ат. % продемонстрировал лучшие кинетические характеристики — высокую плотность тока обмена и низкую энергию активации РВК. По мнению авторов, носитель с указанным оптимальным содержанием серы способствует формированию Pt с оптимальной структурой и морфологией, что выражается в наибольшей величине ЭАП, активности и стабильности катализатора PtNW/SG-2. При увеличении содержания серы количество графеновых слоев увеличивается, соотношение  $sp^2/sp^3$ -гибридизованного углерода (степень графитизации носителя) уменьшается, а также снижается электропроводность графеновой матрицы и увеличивается ширина запрещенной зоны, что хорошо согласуется с результатами моделирования по ТФП.

Перспективность графена, допированного графитоподобной S, показана в рамках моделирования кинетики РВК на его поверхности [191]. Модельный катализатор представлял собой суперячейку графена  $4 \times 4$  с одним атомом С, замещенным атомом S ( $SG_{11}$ ), и оказался устойчивым благодаря сильному взаимодействию между серой и дефектным графеном. Молекула  $O_2$  предпочтительно образует адсорбированные частицы  $OOH^*$  совместно с адсорбированным  $H^+$ , а активным центром является сам допант. Далее имеют место два возможных пути для РВК в целом: прямая диссоциация  $OOH^*$  и гидрирование  $OOH^*$  (рис. 6). Реакционные барьеры для лимитирующих стадий обоих предложенных механизмов составляют 0.75 и 0.62 эВ соответственно. Согласно моделированию свободной энергии Гиббса, механизм РВК через гидрирование  $OOH$  является предпочтительным, а диссоциация  $OOH$  исключается.

В работе [113] ВОГ, допированный серой (S-RGO), был приготовлен с помощью сольвотермического метода, в котором диметилсульфоксид выступал не только в роли растворителя, но и в

качестве источника S. Показано, что синтезированный S-RGO может быть использован в качестве эффективного электрокатализатора РВК, не содержащего металлических наночастиц. В ТЭ с прямым окислением метанола S-RGO продемонстрировал высокую устойчивость к отравлению метанолом и продуктами его анодного окисления, которые проникают в катодную камеру через мембрану благодаря кроссовер-эффекту, а также более высокую стабильность, по сравнению с коммерческим электрокатализатором Pt/C. Похожий материал S-RGO был приготовлен методом тионирования в работе [114]. Данный катализатор представляет собой однослойные графеновые листы с атомами S, инкорпорированными в углеродную структуру графена. Согласно результатам РФЭС, подавляющая доля серы находится в форме тиофена. При испытаниях МЭБ ТЭ с ТПЭ с использованием S-RGO в качестве катодного АС наблюдается низкий начальный потенциал РВК (0.3 В), и предельного значения плотности тока ( $i_{lim}$ ) достигнуть не удалось, что указывает на невысокую эффективность работы катализатора. Максимальная удельная мощность составила лишь немногим более  $1 \text{ мВт/см}^2$ . В работе [107] ВОГ, допированный атомами S ( $SG$ ), получали путем высокотемпературной обработки ОГ и фенилдисульфида в трубчатой печи в потоке Ag при  $1000^\circ\text{C}$ . Осаждение наночастиц Pt на носитель осуществлялось полиольным методом, а биметаллический катализатор Pt-Ni/SG готовили при помощи термической обработки Pt/SG с нитратом никеля и далее подвергали обработке в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  и повторной термической обработке (Pt-Ni/SG-PHT). Полученный катализатор Pt-Ni/SG-PHT продемонстрировал высокие значения остаточных ЭАП и удельной массовой активности после ускоренного стресс-тестирования (1500 циклов в диапазоне потенциалов 0.05–1.3 В). Необходимо отметить стойкость биметаллических наночастиц к агломерации и растворению благодаря сильному взаимодействию с носителем.

**3.1.5. Графеновые материалы, модифицированные атомами фтора.** Фторирование углеродных носителей рассматривается в качестве одного из способов повышения их стабильности при использовании в ТЭ с ТПЭ благодаря высокой устойчивости связей С–F к электроокислению [192]. Показано, что фторирование носителя имеет смысл проводить до осаждения наночастиц Pt, так как в противном случае фторирование электрокатализатора с уже нанесенными наночастицами ведет к их деактивации [193]. Фторирование углеродного носителя позволяет связать атомы фтора с атомами углерода с “оборванными” связями, которые наиболее склонны к окислению при работе ТЭ [194].

В работе [195] получение фторированного ВОГ проводилось путем обработки графита в среде  $\text{IF}_7$  при  $25^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона с последующим термическим восстановлением и эксфолиацией. Электрокатализатор Pt/ВОГ–F с содержанием Pt 40 мас. % был синтезирован полиольным методом. Необходимо отметить, что согласно изображениям, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, несмотря на невысокий размер наночастиц Pt, наблюдается высокая степень их агломерации. ЭАП Pt/ВОГ–F оказалась в 2–2.5 раза ниже по сравнению с Pt/ВОГ. Это может объясняться сильными акцепторными свойствами фтора и низкой доступностью поверхности носителя для сорбции прекурсора.

Показано, что фторирование оказало положительное влияние на стабильность структурно-неупорядоченных углеродных носителей (например, углеродных саж), которое можно объяснить взаимодействием атомов углерода с прекурсором фтора и связыванием его вакантных “оборванных” связей с фтором, что привело к существенному повышению стойкости носителей к электроокислению на катоде ТЭ. В случае упорядоченных носителей (таких, как графит и т.п.) фторирование привело к обратному эффекту – созданию структурных дефектов (разрыву С–С-связей) и снижению коррозионной стойкости [193]. Дальнейшие исследования стабильности катализаторов на основе фторированных носителей в составе МЭБ ТЭ с ТПЭ не показали заметного увеличения стабильности катализаторов как по сравнению с нефторированным носителем, так и по сравнению с коммерческим Pt/C при использовании различных протоколов УСТ (“старт/стоп”, при котором основным механизмом деградации является разрушение углеродного носителя или циклическое изменение напряжения, когда основным механизмом является оствальдовское созревание наночастиц Pt). Важно отметить, что предполагаемое увеличение стойкости носителя (отмеченное в работе [193]) не подтвердилось в рамках соответствующего протокола УСТ МЭБ ТЭ с ТПЭ с катализатором на основе фториро-

ванного носителя, что говорит об ограниченной предсказательной силе исследований стабильности катализаторов в жидком электролите [196].

С другой стороны, F является наиболее электроотрицательным элементом (табл. 1), поэтому допирование графена фтором обеспечивает наиболее сильную электронную поляризацию поверхности и, как следствие, высокую электрохимическую активность и стабильность [132], что является полезным при разработке электрокатализаторов РВК, не содержащих металлических наночастиц.

**3.1.6. Выводы по разделу.** Свойства и характеристики электрокатализаторов РВК и других электрохимических реакций в существенной степени связаны с электроотрицательностью допантов и изменением электронной структуры производных графена (и других УНМ) в результате допирования. Общим для большинства основных допантов (азота, бора, серы и фосфора) является то, что в результате допирования увеличивается дефектность материала, которая при дальнейшем осаждении металлических наночастиц Pt обеспечивает большее число центров нуклеации наночастиц, снижение их размера и степени агломерации. Перераспределение электронной плотности между допантами и соседними атомами углерода обеспечивает формирование активных центров, на которых, в зависимости от направления переноса электронов, могут протекать электрохимические реакции либо адсорбироваться кислородосодержащие частицы. Последнее ведет к повышению толерантности соседних наночастиц Pt к отравлению СО и продуктами окисления спиртов, что безусловно, является полезным для соответствующего типа топливных элементов и катализаторов окисления водорода. В случае элементов с более высокой электроотрицательностью (азот, сера) снижение размера наночастиц Pt сопровождается переносом электронной плотности от носителя к наночастицам, повышая их активность и, что более важно, стабильность в РВК. В отношении различных форм атомов азота можно отметить, что пиррольный и пиридиновый азот могут выступать в качестве центров нуклеации наночастиц.

В ряде работ отмечается возможное повышение активности катализаторов в РВК за счет дополнительных активных центров, в роли которых могут выступать сами допанты (пиридиновый или графитоподобный азот, тиофеновая сера и др.) либо соседние атомы углерода (соседние с внедренными атомами азота или серы). Однако, количественный вклад возможных дополнительных активных центров, образующихся в результате допирования, особенно при работе катализатора в составе МЭБ, требует дальнейшего прояснения.

Исследования, посвященные допированию УНМ атомами F, достаточно редки, а их выводы, особенно в отношении повышения стабильности углеродного носителя – противоречивы. Тем не менее, допирование УНМ фтором также приводит к формированию активных центров, что подробнее рассмотрено в следующем разделе.

### 3.2. Графеновые материалы, модифицированные двумя элементами

Авторами [197] предложена методика синтеза нанолитов графена с двойным допированием атомами В и N, которая включает одностадийный пиролиз комплекса боран–трет-бутиламина, пропитанного ионами Со. Концентрация атомов В и N составила 7.18 и 7.72 ат. % соответственно. Согласно РФЭС, атомы бора находились в конфигурации BN, BC<sub>3</sub> и частично окисленном состоянии (BN<sub>3</sub>, BCO<sub>2</sub> и BC<sub>2</sub>O). Массовая активность катализатора на основе наночастиц Pt и допированного носителя в РВК более чем в 2 раза превысила таковую у Pt/C. Высокая стабильность допированного носителя и катализатора на его основе по сравнению с Pt/C подтверждена методом УСТ. Авторы отмечают, что атомы бора (акцепторы электронов) притягивают электроны от соседних атомов углерода, что создает общий положительный заряд и способствует адсорбции PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, а атомы азота (доноры электронов) ускоряют его восстановление. Частичный перенос электронов от допированного носителя (атомы азота – доноры электронов) на незаполненные орбитали Pt приводит к более высокой электронной плотности на поверхности Pt и снижению энергии адсорбции O<sub>2</sub>. Кроме того, сильное взаимодействие между носителем и Pt сдерживает агрегацию и коалесценцию наночастиц.

Другим перспективным направлением для использования производных графена в качестве носителей электрокатализаторов является анодная реакция в ТЭ с прямым окислением метанола. В работе [57] допированный атомами В и N графен был получен путем двухстадийного высокотемпературного твердофазного отжига (в качестве прекурсоров использовались ОГ, борная кислота и меланин). Атомы В внедряются в допированный азотом графен в конфигурации В–N–С и В–С–О. Средний размер наночастиц Pt у катализатора, полученного на основе модифицированного носителя, составил около 2.3 нм, а сами наночастицы характеризуются более равномерным распределением по поверхности носителя по сравнению с распределением на поверхности сажи. ЭАП катализатора составила 70.6 м<sup>2</sup>/г, что выше, чем у образца на основе монодопированного азотом графена Pt/NG (61.2 м<sup>2</sup>/г) и стандартного катализатора PtRu/C (58.5 м<sup>2</sup>/г). Использование допированно-

го атомами В и N носителя приводит к синергетическому эффекту: атомы В обеспечивают снижение энергии *d*-орбитали Pt и ускорение РОМ, а атомы N – обеспечивают адсорбцию кислородсодержащих частиц, необходимых для доокисления промежуточных продуктов по бифункциональному механизму. В работе [198] гидротермальным методом удалось получить катализатор реакции электроокисления метанола на основе мелких наночастиц Pt на поверхности графенового аэрогеля, который характеризуется эффективной трехмерной структурой (включающей взаимосвязанные макро- и мезопоры), высокой удельной поверхностью (~360 м<sup>2</sup>/г), равномерным распределением допантов В и N и наночастиц Pt, а также высокой электропроводностью. Содержание атомов В (В–С<sub>3</sub>, В–N и В–С–О) и N (С–N=C, С–N–В, С–N–С и N–С<sub>3</sub>) составило 2.0 и 3.3 ат. % соответственно. Влияние атомов-допантов и вышеуказанные свойства носителя позволили достичь высокой активности катализатора в РОМ (пиковое значение плотности тока прямой волны циклической вольтамперограммы в 1 М растворе СН<sub>3</sub>ОН оказалось на порядок выше по сравнению с Pt/C), а также стойкости к отравлению. Авторы [199] также отмечают, что взаимодействие Pt и В ответственно за рост активности катализатора в РОМ, а атомы азота – рост стойкости наночастиц Pt к отравлению СО.

УНМ, допированный одновременно атомами В и N, также и сам по себе может выступать в роли электрокатализатора РВК. В частности, в работе [200] рассмотрены неметаллические катализаторы на основе допированных углеродных наноболочек (полых внутри наноструктур в форме цилиндра или шара). Показано, что допирование позволило повысить активность углеродных наноболочек в 8–10 раз, хотя селективность РВК осталась невысокой (среднее число переносимых электронов составило 2.9). Допирование приводит к ускорению стадии переноса первого электрона, а также ускоряет восстановление Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Авторам [201] удалось допировать ВОГ атомами N и S с использованием методов клик-химии. Носитель для наночастиц Pt представляет собой смесь из допированного ВОГ и двустенных нанотрубок (выполняющих функции спейсера и проводящей матрицы). Необходимо отметить, что предложенный метод синтеза в отличие от других не включает в себя стадий высокотемпературной обработки. Полученный катализатор продемонстрировал высокую активность в реакции окисления этанола при низких потенциалах (соответствующих напряжению ТЭ с прямым окислением спиртов) и стойкость к отравлению СО, хотя авторы не уделили внимания ролям каждого из допантов.

В работе [202] показано, что в результате допирования атомами S неактивные атомы углерода, расположенные по соседству с графитоподобным азотом, становятся активными центрами РВК (увеличивается их спиновая плотность), что подтверждается модельными расчетами по ТФП и экспериментальными результатами. В работе [203] в качестве катализатора, не содержащего металлических наночастиц, предложен пористый углеродный лист, допированный серой и азотом, который получен пиролизом полимерных материалов и тиомочевины при 1000°C в атмосфере N<sub>2</sub> с последующей обработкой в мельнице. Полученный катализатор (N,S<sub>1</sub>,S<sub>2</sub>-CM1000-b) продемонстрировал высокую активность в РВК в 0.1 М растворе HClO<sub>4</sub>, что выражается в высоком значении потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ) – 0.75 В. Азот главным образом присутствовал в пиридиновой, графитоподобной форме и в форме N-оксида, а около 2/3 атомов S – в форме C–S–C (тиофен), которая также может служить активным центром РВК [204]. Нужно отметить, что обработка в мельнице способствует трансформации изначально сферической структуры материала после синтеза в листовую с увеличением числа активных центров тиофена. С другой стороны, авторы [205] отмечают, что высокая активность в РВК спирально раскрытых МУНТ, допированных одновременно атомами N и S, отчасти связана с высокой концентрацией азота в пиридиновой форме (~6 ат. % в лучшем образце). Атомы S, напротив, присутствуют в концентрации не более 1 ат. % в окисленной или элементной форме и способствуют формированию именно пиридиновых функциональных групп преимущественно на краях поликристаллической углеродной структуры, которая также вносит существенный вклад в активность материала. В работе [206] показано, что за высокую активность допированного углеродного 3D аэрогеля отвечают активные центры N–S–C, формирующиеся за счет краевых тиофеновых S-групп, графитоподобного N и пентагональных дефектов. Полученный материал отличается высокой активностью и стабильностью в РВК как в кислом, так и в щелочном электролите. Среднее число перенесенных электронов составило около 4, а выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не превысил 3%.

Как отмечалось выше, одной из активно разрабатываемых альтернатив традиционным катализаторам РВК на основе Pt являются композиты на основе Fe и допированных углеродных носителей [207]. Активность таких катализаторов на основе Fe определяется содержанием азота в пиридиновой и графитоподобной форме, а также наличием активных центров Fe–N<sub>4</sub> [208]. В [108] получен катализатор РВК на основе графена, допированного азотом и серой, и инкапсулированных наночастиц железа (Fe–NSG). Максимальная

удельная мощность ТЭ с ТПЭ с Fe–NSG в качестве катодного катализатора при 80°C составила 225 мВт/см<sup>2</sup>. Показано, что оптимальное содержание атомов S способствует подавлению процесса образования карбида железа и формированию центров Fe–N<sub>4</sub>, активных в РВК. По мнению авторов [209], внедрение атомов S в форме тиофена приводит к снижению локализации электронов вокруг центров Fe и, соответственно, усиливают их взаимодействие с кислородсодержащими частицами, и способствуют более быстрому протеканию РВК по 4-электронному механизму. Авторы [210] путем пиролиза поли(3,4-этилендиокситиофен)а в атмосфере Ag при 800–1000°C (2 стадии пиролиза, разделенных отмывкой в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) получили свернутый графеновый материал с активными центрами C–S и Fe–S, который характеризуется высокой активностью в РВК как в кислой, так и в щелочной среде. Удельная мощность водородно-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного катодного катализатора достигает 345 мВт/см<sup>2</sup> при 60°C. Позднее авторам удалось путем пиролиза *in situ*-сформированного поли(3,4-этилендиокситиофен)а в присутствии УНТ и меланина в аналогичных условиях получить “листовой” активный материал, характеризующийся наличием большого числа различных активных центров: Fe–S, Fe–N, Fe–N<sub>x</sub>, графитоподобного азота, тиофена и др., которые ответственны за высокую активность катализатора в РВК. Роль УНТ заключается в предотвращении агрегации наноллистов, поскольку нанотрубки выступают в роли спейсеров между наноллистами и обеспечивают высокую удельную поверхность материала (до 1645 м<sup>2</sup>/г). При этом максимальная мощность МЭБ ТЭ с ТПЭ с катодным АС на основе полученного катализатора PNCNT-900 составила 500 мВт/см<sup>2</sup> при плотности тока ок. 1.6 А/см<sup>2</sup>. Также необходимо отметить, что механизм протекания РВК на PNCNT-900 и Pt/C практически одинаков, о чем свидетельствуют близкие значения тафелевского наклона – 74 и 76 мВ/дек., соответственно, и невысокая доля выделяющегося H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [211].

В работе [120] мезопористый углерод (МУ), допированный атомами N и S, был получен методом пиролиза различных прекурсоров, в частности таких, как 1,10-фенантролин (N–MC-1), карбазол (N–MC-2), фенотиазин (N,S–MC-1), дибензотиофен (S–MC-1), индигокармин (N,S–MC-2) и фенантрен (MC). Полученные катализаторы представляют собой наночастицы круглой формы с диаметром пор 3.6–4.1 нм, удельной площадью поверхности (определенной по методу Брунауэра, Эммета и Теллера) от 409 до 1103 м<sup>2</sup>/г. Содержание N и S в них варьировалось в диапазоне 3–8 и 0.6–14 мас. % соответственно. Исследование влияния температуры пиролиза на физико-

химические свойства полученных катализаторов показали, что с ростом температуры пиролиза в их составе обнаруживаются в основном наиболее термодинамически стабильные пиридиновая и графитоподобная формы N и тиофеновая форма S. В кислой среде N–MC проявили наиболее высокую активность в РВК (следует отметить, что N–MC-1 и N–MC-2 содержат в своем составе 0.6–1.6 мас. % S, а увеличение концентрации S (до 4–13.8 мас. % в случае N,S–MC и S–MC) приводило к заметному снижению активности катализатора в РВК (вплоть до наименьшей в случае S–MC). Авторы предполагают, что высокая концентрация атомов серы приводит к плохой смачиваемости электрода, снижению площади поверхности тройного контакта (поверхность соприкосновения между активными центрами, ионным и электронным проводниками в активном слое, “triple phase boundary” [212]) и сильному замедлению транспорта протонов. Также необходимо отметить, что РВК на полученных катализаторах преимущественно протекает по 2-электронному механизму, когда основным продуктом является  $H_2O_2$ .

Более поздняя работа авторов [121] посвящена катализатору на основе наночастиц Pt, осажденных на допированный МУ (N,S–MC), который был получен с использованием фенотиазина в качестве прекурсора серы. Благодаря наличию микро- и мезопор поверхность допированных носителей составила 855–1183 м<sup>2</sup>/г. Наночастицы Pt наносили путем твердофазного восстановления ацетилацетоната Pt в потоке  $N_2/H_2$ . Величина ЭАП катализаторов Pt/N,S–MC, Pt/N–MC и Pt/S–MC составила 28.7, 69.1 и 64.1 м<sup>2</sup>/г Pt, соответственно, что уступает коммерческому катализатору фирмы ТКК (79.83 м<sup>2</sup>/г Pt). Такое различие авторы объясняют несколькими факторами, в числе которых низкая проводимость допированных носителей (около 300 мСм/м, что почти на порядок уступает проводимости углеродной сажи, которая составляет 3970 мСм/м), более высокий размер наночастиц и их сильная агломерация, а также предполагаемая потеря части частиц в микропорах. При этом массовая активность образца Pt/N,S–MC в РВК составила 24.3 А/г Pt, что существенно ниже по сравнению с Pt/S–MC (77.4 А/г Pt), Pt/C (76.4 А/г Pt) и Pt/N–MC (59.4 А/г Pt). Необходимо отметить, что с ростом содержания серы уменьшается размер наночастиц Pt и растет активность катализатора в РВК. С другой стороны, тестирование наиболее активного образца, допированного атомами S, в составе МЭБ ТЭ продемонстрировало, что выигрыш в активности оказался нивелирован возрастшими омическими и транспортными потерями. Применение ТФП позволило проанализировать как атомы N и S влияют на зарождение и рост наночастиц Pt на углеродной матрице (суперячейка гра-

фена 4 × 4). Во всех случаях, когда в рамках моделирования в суперячейке графена размещается единичный дефект (единичное внедрение в структуру графена атомов азота или серы – графитоподобный, пиридиновый, пиррольный азот или тиофен) энергия взаимодействия Pt и носителя росла в следующем порядке: пиррольный N > графитоподобный N > S-тиофен > пиридиновый N > графен. Предсказано более слабое взаимодействие и меньшая стабилизация зародыша Pt на поверхности, допированной одновременно пиррольным N- и S-тиофеном, которое хорошо согласуется с почти двукратным ростом среднего размера наночастиц Pt в Pt/N,S–MC – с 1.8 до 3.5 нм по сравнению с Pt/S–MC. Энергия взаимодействия Pt с носителем и ее стабилизация снижаются при сближении двух дефектов (N и S). Кроме того, атомы S являются более предпочтительными центрами закрепления Pt, что связано с их электрон-донорной природой и переносом электронов на атомы Pt.

В работе [60] в одностадийном и достаточно экологичном процессе удалось получить пористый углерод, допированный атомами N и S (около 7 и 1.7 ат. %, соответственно), который отличается высокой удельной поверхностью – 1424 м<sup>2</sup>/г и продемонстрировал высокие удельные характеристики при исследовании в жидком электролите. Попытки использовать полученный допированный материал в качестве катализатора непосредственно в МЭБ ТЭ оказались неудачными (максимальная удельная мощность такого МЭБ не превысила 20 мВт/см<sup>2</sup> при 60°C) в силу высоких транспортных ограничений и невысокой степени использования активных центров (в структуре полученного материала преобладают микро- и мезопоры размером 0.6–2 нм). Однако он положительно проявил себя в качестве носителя наночастиц Pt. Максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного катализатора составила в тех же условиях 518 мВт/см<sup>2</sup>, что на 20% выше по сравнению с МЭБ на основе коммерческого Pt/C при невысоком содержании Pt – всего 0.2 мг Pt/см<sup>2</sup> на катоде (0.3 мг Pt/см<sup>2</sup> в МЭБ в целом). Структурные характеристики коммерческого эталонного катализатора (как и его марку) для анализа их вклада в различие характеристик авторы не привели.

В [93] авторы показали, что дополнительное допирование графена атомами S способствует увеличению концентрации атомов P, внедренных в структуру графена, с 1.9 до 4.6 ат. %, а результаты исследований методом РФЭС указывают на наличие связей C–P, т.е. успешное внедрение атомов P в структуру носителя. Такой подход способствует более равномерному распределению наночастиц Pt, усилению их взаимодействия с носителем и увеличению доли Pt в металличе-

ском состоянии. В частности, расчеты по ТФП показали, что изменения в плотности заряда, вызванные одновременным присутствием атомов S и P, способствуют формированию большего числа связей Pt–C и более сильному взаимодействию Pt и носителя. Удельная поверхность допированных носителей достигает 336.1 м<sup>2</sup>/г, а размер пор лежит в диапазоне 0–30 нм (размер большей части которых близок к 5 нм). Полученный катализатор на основе носителя, допированного атомами P и S одновременно (Pt/SPG), продемонстрировал более высокую величину ЭАП (70.2 м<sup>2</sup>/г) и более высокую активность (пиковое значение плотности тока прямой волны циклической вольтамперограммы в 0.5 М растворе метанола – 1127 А/г Pt) в РОМ, по сравнению с образцом на основе P-допированного (61 м<sup>2</sup>/г и 685 А/г Pt, соответственно), S-допированного (57 м<sup>2</sup>/г и 609 А/г Pt, соответственно) и недопированного (53 м<sup>2</sup>/г и 409 А/г Pt, соответственно) гетероатомами носителя. Кроме того, Pt/SPG характеризуется более высокой стабильностью и толерантностью к отравлению СО. Позднее авторы [213] предложили простой сольвотермальный метод получения электрокатализатора РОМ на основе S,P-допированного графена Pt/3D-SPG, который характеризуется развитой 3D пористой структурой, способствующей формированию мелких и равномерно распределенных наночастиц Pt и улучшению массопереноса реагентов и продуктов РОМ в каталитическом слое на его основе.

В работе [214] показано, что одновременное допирование атомами N и F углеродных нановолокон (УНВ) (пиролиз смеси C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>F и УНВ) ведет к их трансформации в графеновые листы с большим числом краевых активных центров, доступных для адсорбции и восстановления O<sub>2</sub>. За сравнительно высокую активность полученного материала в РВК (по сравнению с монодопированными УНВ) отвечают азот в пиридиновой и графитовой конфигурации, а также семиполярные связи С–F (концентрация атомов F и N составила 1.1 и 13 ат. %, соответственно). Максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ на основе полученного N,F-допированного УНМ в качестве катодного АС и мембраны Nafion 212 составила 165 мВт/см<sup>2</sup> при плотности тока 850 мА/см<sup>2</sup>, температуре 80°С и давлении 2 бара.

Авторами [215] разработан катализатор РВК на основе пористого углерода, допированного атомами N и F, полученного пиролизом и механической обработкой кофейной гуши. Допирование атомами F индуцирует возникновение открытых краевых дефектов, увеличивающих разупорядоченность УНМ, а присутствие в углеродной структуре различных функциональных групп

(азот в различных конфигурациях, а также ионные и семиполярные связи С–F) приводят к сильной поляризации С–С-связей, перераспределению заряда и высокой спиновой плотности на поверхности материала. Допированные образцы характеризуются развитой мезопористой структурой со средним размером пор в диапазоне 3.2–6.2 нм и удельной поверхностью до 950 м<sup>2</sup>/г (УНМ, допированный атомами N и F). Согласно исследованиям, проведенным в жидком электролите, указанный допированный пористый углерод характеризуется сравнимой с коммерческим Pt/C (20% Pt) катализатором удельной активностью, более высокой стабильностью и толерантностью к СО и СН<sub>3</sub>ОН. Необходимо отметить, что выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при потенциалах <0.6 В значительно выше такового у Pt/C и составляет 0.5–4%. Максимальная удельная мощность МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе допированного пористого углерода составила ок. 45 мВт/см<sup>2</sup> (мембрана Nafion 212, 80°С, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), что существенно уступает таковой у МЭБ ТЭ с ТПЭ на основе коммерческого платинового катализатора, что, по-видимому, связано с несбалансированным составом и структурой АС.

Позднее в работе [216] авторы использовали рассмотренные выше N,F-УНВ в качестве высокостабильного носителя в катализаторах Pt/N,F-УНВ также для применения на катоде ТЭ с ТПЭ. Хорошее распределение и взаимодействие частиц Pt с носителем способствуют увеличению ЭАП и активности электрокатализатора в РВК. Максимальная удельная мощность МЭБ водород-кислородного ТЭ с ТПЭ с Pt/NF-GNF в качестве катодного электрокатализатора достигает 867 мВт/см<sup>2</sup> при 70°С с минимальной загрузкой Pt – около 0.1 мг/см<sup>2</sup>. Фторирование графитовых нановолокон обеспечивает возникновение С–F-связей, которые изменяют электронную плотность окружающих атомов углерода, а также увеличивают термическую и электрохимическую стабильность наночастиц Pt в условиях работы ТЭ. В частности, снижение ЭАП катализаторов Pt/C, Pt/N-УНВ и Pt/N,F-УНВ в результате УСТ (10000 вольтамперометрических циклов в диапазоне потенциалов 0–1.05 В) составило 67, 29 и 12%, соответственно.

Подводя итоги, можно отметить, что допирование производных графена и других УНМ одновременно несколькими элементами позволяет: 1) сформировать большое число структурных дефектов и, соответственно, активных центров; 2) обеспечить эффективное окисления спиртов (в частности, метанола) по бифункциональному механизму и 3) повысить стабильность наночастиц Pt за счет перераспределения электронной плотности на поверхности катализатора. Полученные активные центры (например, пиридиновый и графитоподобный азот, сера в тиофеновой

форме и др.) в зависимости от типа допантов и их сочетания обеспечивают лучшую дисперсию и снижение размера наночастиц Pt, сами могут выступать в роли активных центров РВК (В/Н, N/P, P/S, N/F, противоречивые результаты в отношении N/S), окисления (дегидрирования) метанола или способствуют окислению промежуточных продуктов РОМ по бифункциональному механизму. Необходимо отметить, что одновременное использование допантов-доноров и допантов-акцепторов электронов позволяет достичь синергетического эффекта, особенно в РОМ, в случае как катализаторов на основе Pt, так и катализаторов, не содержащих металлических наночастиц. В частности, в случае катализаторов на основе наночастиц Pt одновременное сочетание электрон-донорного и электрон-акцепторного допанта (например, N и В) позволяет нарушить электронейтральность носителя с  $sp^2$ -структурой и облегчить хемосорбцию  $O_2$ , а также обеспечить высокое число структурных дефектов для равномерного закрепления наночастиц Pt. В случае реакций окисления спиртов: электронакцепторный допант обеспечивает повышение активности активного центра Pt, а электрон-донорный – доокисление промежуточных продуктов по бифункциональному механизму.

### 3.3. Графеновые материалы, модифицированные тремя элементами

В работе [105] показан синергетический эффект от использования пористого углерода, допированного азотом, серой и фтором. Пиролиз сульфонируемого полианилина, нанесенного на углеродную сажу Ketjenblack (KB) в атмосфере  $NH_4F$ , позволяет обеспечить одновременное допирование углеродного носителя атомами N, S и F (N–S–F/KB). Показано, что допирование атомами N, S и F приводит к увеличению поляризации/спиновой плотности поверхности и числа активных центров, что выражается в высокой удельной активности катализатора, сравнимой с активностью коммерческого образца Pt/C. Высокое число активных центров подтверждается увеличением значения соотношения  $I_D/I_G$ , характеризующего степень дефектности (разупорядоченности)  $sp^2$ -структуры, полученного методом рамановской спектроскопии. Причем допирование атомами F также приводит к росту значения  $I_D/I_G$  с 1.07 (N–S/KB) до 1.13 (N–S–F/KB), а атомы F образуют ионные и полуионные связи с углеродом, которые способствуют росту активности углеродного материала в РВК в отличие от ковалентных связей [217]. Важно отметить высокую стабильность полученных неметаллических катализаторов в РВК как в кислой, так и в щелочной среде, которая превосходит таковую у Pt/C по ре-

зультатам ускоренного стресс-тестирования в жидком электролите.

Авторами [218] предложен простой и дешевый метод получения МУ, допированного атомами N, S, и P (NPSpC), путем пиролиза ( $900^\circ C$ , атмосфера  $N_2$ ) металл-органической каркасной структуры ZIF-8 после его предварительной обработки раствором фитата натрия и додецилмеркаптаном. Полученный материал характеризуется высокой удельной поверхностью ( $1641 \text{ м}^2/\text{г}$ ), мезопористой структурой (преобладают поры с размером около 3–4 нм) и высокой активностью в РВК в щелочных, нейтральных и кислых растворах. В частности, его активность в насыщенном  $O_2$  0.5 M растворе  $H_2SO_4$  ( $E_{1/2} = 0.757 \text{ В}$ ,  $i_{lim} \approx 5.0 \text{ мА}/\text{см}^2$ ) сравнима с активностью Pt/C ( $E_{1/2} = 0.788 \text{ В}$ ,  $i_{lim} \approx 5.5 \text{ мА}/\text{см}^2$ ). Кроме того, РВК протекает на NPSpC по четырехэлектронному механизму, что подтверждается результатами измерений на вращающемся дисковом электроде с кольцом ( $n = 3.68\text{--}3.87$ ), а выход  $HO_2^-$  составил менее 6.2%, что сравнимо со значениями для Pt/C ( $n = 3.91$ , выход  $HO_2^-$  – менее 4.1%). В работе [219] рассмотрено влияние атомов S на свойства N,P-допированного пористого углерода. Активность катализатора, допированного атомами N, P и S, оказалась существенно выше по сравнению с N,P-допированным образцом и коррелирует с соотношением  $S_{red}/S_{ox}$ , где  $S_{red}$  соответствует конфигурациям  $-C-S-C-$  и  $-C=S-$ . Указанные конфигурации атомов серы играют ключевую роль в перераспределении спиновой плотности соседних атомов углерода и снижении энергии адсорбции  $O_2$ .

В заключение можно сделать вывод, что использование большего числа допантов, по-видимому, может быть востребовано в случае катализаторов, не содержащих металлических наночастиц. Это позволяет сформировать дополнительные активные центры за счет более сильной поляризации поверхности. Необходимо отметить, что во многих работах не уделяется достаточно внимания роли допантов и физико-химическим характеристикам полученных материалов, которые в существенной степени определяют как характеристики собственно катализаторов, так и электродов на их основе в составе ТЭ с ТПЭ. Исследования характеристик ТЭ с ТПЭ на основе таких материалов не рассматривались.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционные углеродные носители электрокатализаторов для ТЭ с ТПЭ, такие как углеродные сажи, обладают целым рядом недостатков, важнейшим из которых является недостаточно высокая стабильность. Благодаря преобладанию  $sp^2$ -гибридизированной углеродной структуры,

стабильность ближайших аналогов графена и его производных достаточно высока, и эти материалы рассматриваются в качестве альтернативных носителей. Однако базальная поверхность графена инертна и не имеет достаточно дефектов, которые могли бы выступать в качестве активных центров электрохимических реакций или зарождения наночастиц. Допирование УНМ любыми гетероатомами (главным образом, В, N, S или Р) позволяет нарушить электронейтральность поверхности и перераспределить электронную плотность.

В отношении катализаторов на основе активных металлических наночастиц и модифицированных гетероатомами УНМ анализ рассмотренных публикаций показывает, что последние выступают не только как электропроводный носитель, но и оказывают существенное влияние на морфологию, структуру и электронную конфигурацию активных наночастиц и, следовательно, их активность и стабильность в электрохимических реакциях. При этом основное внимание исследователей сосредоточено на влиянии допантов на механизм реакций (РВК, РОМ, окисление водорода) и активность катализаторов в этих реакциях. Действительно, за счет вышеуказанных причин применение графеновых носителей, модифицированных любыми допантами, способствует росту активности и стабильности катализаторов, хотя механизм действия электродонорных и электроакцепторных допантов несколько различен. Общим является то, что допирование любыми из рассмотренных гетероатомов способствует формированию большого числа структурных дефектов для равномерного закрепления и стабилизации мелких наночастиц Pt. При этом в отношении допантов-доноров электронов (N и S) убедительно показано их положительное влияние на активность и стабильность наночастиц Pt за счет переноса электронной плотности от носителя к наночастицам, а роль допантов-акцепторов ограничена влиянием на морфологию наночастиц. Наиболее предпочтительным является одновременное допирование допантом-акцептором и допантом-донором электронов, поскольку это позволяет одновременно обеспечить равномерное распределение наночастиц при их минимальном размере, а также высокой активности и стабильности. Еще более полезным двойное допирование оказывается в случае катализаторов реакций окисления спиртов, поскольку наличие допанта-донора и допанта-акцептора электронов вблизи активного центра Pt обеспечивает высокую скорость и эффективность реакции окисления спиртов по бифункциональному механизму.

Вместе с тем, лишь немногие катализаторы были исследованы в составе МЭБ ТЭ. Более того, зачастую не уделяется достаточно внимания физико-химическим характеристикам полученных

материалов, которые в существенной степени определяют как некоторые показатели собственно катализаторов (активность), так и электродов на их основе в составе ТЭ с ТПЭ. Это затрудняет анализ приводимых результатов и ставит под сомнение перспективность использования разработанных материалов в составе реальных устройств. Непосредственное влияние носителей допированных гетероатомами (особенно если их несколько) на производительность, ресурсные характеристики и механизмы деградации в различных режимах работы ТЭ с ТПЭ остается малоизученным.

Также сохраняется потребность в дополнительных усилиях научного сообщества, направленных на разработку таких методов получения допированных графеновых материалов (и УНМ в целом), которые были бы экологичными, легко масштабируемыми, дешевыми и одновременно позволили бы контролировать концентрацию, вид (функциональные группы) и распределение гетероатомов в носителе.

Отдельно необходимо остановиться на неплатиновых катализаторах (M/N/C) и катализаторах, не содержащих металлических наночастиц. Модифицированные графеновые наноматериалы также сами могут выступать в роли катализаторов электрохимических реакций, таких как реакции окисления спиртов, водорода или РВК. Допирование УНМ гетероатомами, главным образом двойное (B-N, S-N и др.) и тройное (N-S-F, N-S-P и др.), способно существенно повысить удельную активность и селективность УНМ. Неплатиновые катализаторы (например, M/N/C-катализаторы) и катализаторы РВК, не содержащие металлических наночастиц, при переходе от модельных исследований в жидком электролите к формированию МЭБ характеризуются специфическими для них трудностями: удельная концентрация активных центров все равно оказывается невысокой и сохраняется необходимость в высоких нагрузках катализатора. Это ведет к росту толщины АС и существенным транспортным ограничениям. Поэтому важно уделять внимание не только разработке катализаторов как таковых, но и оптимизации состава и структуры МЭБ с точки зрения организации в нем оптимального баланса всех потоков, включая диффузию кислорода, водный баланс, перенос заряда и теплоты. В частности, простым и перспективным вспомогательным подходом может быть введение каталитически неактивных функциональных добавок (ВОГ, МУНТ, УНВ) в АС. Традиционные методы формирования МЭБ ТЭ с ТПЭ приводят к нарушению пористой структуры АС, снижению его удельной поверхности и числа активных центров в результате воздействия высокого давления и температуры. Это делает их неподходящими для формирования АС на основе

неплатиновых катализаторов и катализаторов, не содержащих металлических наночастиц. По-видимому, для достижения высокой эффективности МЭБ на их основе стоит рассмотреть альтернативные методы формирования МЭБ, такие как, например, самосвязывание МЭБ [220], прямое нанесение мембраны [221] и др.

Необходимо отметить, что совокупность рассмотренных в статье работ позволяет сделать вывод, что допирование УНМ **любым** из рассмотренных гетероатомов приводит к перераспределению электронной плотности на поверхности УНМ и, с высокой вероятностью, приведет к увеличению активности самого материала, снижению размера осаждаемых на его поверхности наночастиц и т.д. В этой связи можно отметить тенденцию последних лет, состоящую в росте числа исследований, в которых “фиксируется” ожидаемое увеличение электрокаталитической активности полученных материалов, но отсутствует должный анализ причин и закономерностей этого эффекта. На это в ироничной манере указали авторы самой читаемой в 2020 г. статьи журнала ACS Nano [222]. Ученым следует избегать избыточного исследования всех возможных вариантов допирования графена в погоне за числом публикаций и их цитируемостью, получая вполне ожидаемые результаты. Такие усилия вряд ли позволят существенно продвинуться в данном направлении.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-53025, а также частично в рамках проекта “Модифицированные углеродные наноматериалы для электродов топливных элементов с твердым полимерным электролитом” при поддержке гранта НИУ “МЭИ” на реализацию программ научных исследований “Энергетика”, “Электроника, радиотехника и ИТ” и “Технологии индустрии 4.0 для промышленности и робототехника” в 2020–2022 гг.”

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Y., Ruiz Diaz, D.F., Chen, K.S., Wang, Z., and Adroher, X.C., Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review, *Mater. Today*, 2020, vol. 32, p. 178.
2. Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J.N.C., Wang, H., Friedrich, K.A., and Schulze, M., A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, p. 588.
3. Danilov, M.O., Dovbeshko, G.I., Rusetskyi, I.A., Pekhnyo, V.I., Nikolenko, A.S., and Kolbasov, G.Y., Partially unzipped multi-walled carbon nanotubes – promising material for oxygen electrodes of fuel cells, *Appl. Phys. A*, 2020, vol. 126, p. 764.
4. Mohideen, M.M., Liu, Y., and Ramakrishna, S., Recent progress of carbon dots and carbon nanotubes applied in oxygen reduction reaction of fuel cell for transportation, *Appl. Energy*, 2020, vol. 257, p. 114027.
5. Wang, Y., Li, G., Jin, J., and Yang, S., Hollow porous carbon nanofibers as novel support for platinum-based oxygen reduction reaction electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 5938.
6. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2009, vol. 88, p. 1.
7. Antolini, E., Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, vol. 123–124, p. 52.
8. Hossain, S., Abdalla, A.M., Suhaili, S.B.H., Kamal, I., Shaikh, S.P.S., Dawood, M.K., and Azad, A.K., Nanostructured graphene materials utilization in fuel cells and batteries: A review, *J. Energy Storage*, 2020, vol. 29, p. 101386.
9. Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Kalmykova, D.S., Komarov, B.A., Krasnikova, S.S., and Shul'ga, Y.M., Comparison of the Electrode Properties of Graphene Oxides Reduced Chemically, Thermally, or via Microwave Irradiation, *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 57, p. 262.
10. Rabchinskii, M.K., Ryzhkov, S.A., Kirilenko, D.A., Ulin, N.V., Baidakova, M.V., Shnitov, V.V., Pavlov, S.I., Chumakov, R.G., Stolyarova, D.Y., Besedina, N.A., Shvidchenko, A.V., Potorochin, D.V., Roth, F., Smirnov, D.A., Gudkov, M.V., Brzhezinskaya, M., Lebedev, O.I., Melnikov, V.P., and Brunkov, P.N., From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties, *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, p. 6902.
11. Кулакова, И.И., Лисичкин, Г.В. Химическое модифицирование графена. *Журн. общей химии*. 2020. Т. 90. С. 1601. [Kulakova, I.I. and Lisichkin, G.V., Chemical Modification of Graphene, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, p. 1921.]
12. Chandran, P., Ghosh, A., and Ramaprabhu, S., High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, p. 3591.
13. Feng, L., Qin, Z., Huang, Y., Peng, K., Wang, F., Yan, Y., and Chen, Y., Boron-, sulfur-, and phosphorus-doped graphene for environmental applications, *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 698, p. 134239.
14. Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Grigoriev, S.A., Kalinichenko, V.N., Presniakov, M.Y., and Fateev, V.N., Electrocatalytic layers modified by reduced graphene oxide for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 14492.
15. Григорьев, С.А., Пушкарев, А.С., Калиниченко, В.Н., Пушкарева, И.В., Пресняков, М.Ю., Фатеев, В.Н. Электродокаталитические слои на основе восстановленного оксида графена для приготовления низкотемпературных топливных. *Кинетика и ка-*

- матриц.* 2015. Т. 56. С. 698. [Grigor'ev, S.A., Pushkarev, A.S., Kalinichenko, V.N., Pushkareva, I.V., Presnyakov, M.Y., and Fateev, V.N., Electrocatalytic layers based on reduced graphene oxide for fabrication of low-temperature fuel cells, *Kinet. Catal.*, 2015, vol. 56, p. 689.]
16. Baranov, I.E., Nikolaev, I.I., Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Kalinnikov, A.A., and Fateev, V.N., Numerical Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Layer with Different Carbon Supports, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 8673.
  17. Sung, C.-C., Liu, C.-Y., and Cheng, C.C.J., Durability improvement at high current density by graphene networks on PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 11706.
  18. Pushkarev, A.S., Solovyev, M.A., Grigoriev, S.A., Pushkareva, I.V., Voloshin, Y.Z., Chornenka, N.V., Belov, A.S., Millet, P., Kalinichenko, V.N., and Dedov, A.G., Electrocatalytic hydrogen production using the designed hexaphenanthrene iron, cobalt and ruthenium(II) cage complexes as cathode (pre)catalysts immobilized on carbonaceous substrates, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.098>
  19. Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Solovyev, M.A., Grigoriev, S.A., Voloshin, Y.Z., Chornenka, N.V., Belov, A.S., Millet, P., Antuch, M., Kalinichenko, V.N., and Dedov, A.G., Polyaromatic-terminated iron(ii) clathrochelates as electrocatalysts for efficient hydrogen production in water electrolysis cells with polymer electrolyte membrane, *Mendeleev Commun.*, 2021, vol. 31, p. 20.
  20. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Maslova, O.A., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt-based catalysts with different carbon supports for proton exchange membrane fuel cell applications, *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, p. 444.
  21. Su, H. and Hu, Y.H., Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications, *Energy Sci. Eng.*, 2021, vol. 9, p. 958.
  22. Калининков, А.А., Островский, С.В., Порембский, В.И., Пушкарев, А.С., Фатеев, В.Н. Исследование электрохимического кислородного насоса на основе твердого полимерного электролита. *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. С. 798. [Kalinnikov, A.A., Ostrovskii, S.V., Poremskii, V.I., Pushkarev, A.S., and Fateev, V.N., Study of the Electrochemical Oxygen Pump Based on Solid Polymer Electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 927.]
  23. Пушкарев, А.С., Пушкарева, И.В., Соловьев, М.А., Бутрим, С.И., Григорьев, С.А. Исследование кислородного концентратора с твердым полимерным электролитом с наноструктурными катализаторами на основе гидрофобизированного носителя. *Рос. нанотехнологии.* 2020. Т. 15. С. 106. [Pushkarev, A.S., Pushkareva, I.V., Solovyev, M.A., Butrim, S.I., and Grigoriev, S.A., The Study of the Solid Polymer Electrolyte Oxygen Concentrator with Nanostructural Catalysts Based on Hydrophobized Support, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, p. 785.]
  24. Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., Kalinichenko, V.N., Chumakov, R.G., Soloviev, M.A., Liang, Y., Millet, P., and Grigoriev, S.A., Reduced Graphene Oxide-Supported Pt-Based Catalysts for PEM Fuel Cells with Enhanced Activity and Stability, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 256.
  25. Campisi, S., Chan-Thaw, C., and Villa, A., Understanding Heteroatom-Mediated Metal-Support Interactions in Functionalized Carbons: A Perspective Review, *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, p. 1159.
  26. van Deelen, T.W., Hernández Mejía, C., and de Jong, K.P., Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity, *Nat. Catal.*, 2019, vol. 2, p. 955.
  27. Baranov, I.E., Poremskii, V.I., Lyutikova, E.K., Nikolaev, I.I., Markelov, V.V., Alekseeva, O.K., Ostrovskii, S.V., Kalinnikov, A.A., Akelkina, S.V., Pushkarev, A.S., Solovyev, M.A., Pushkareva, I.V., and Fateev, V.N., Comparative study of Pt-based catalysts supported on various carbon supports for solid polymer electrolyte electrochemical systems, *Chem. Probl.*, 2019, vol. 17, p. 489.
  28. Pak Hoe, L., Boaventura, M., Lagarteira, T., Kee Shyuan, L., and Mendes, A., Polyol synthesis of reduced graphene oxide supported platinum electrocatalysts for fuel cells: Effect of Pt precursor, support oxidation level and pH, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 16998.
  29. Şanlı, L.I., Bayram, V., Yazar, B., Ghobadi, S., and Gürsel, S.A., Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation-reduction methods, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 3414.
  30. Yazici, M.S., Azder, M.A., Salihoglu, O., and Boyaci San, F.G., Ultralow Pt loading on CVD graphene for acid electrolytes and PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 18572.
  31. Gouse Peera, S., Kwon, H.-J., Lee, T.G., and Husain, A.M., Heteroatom- and metalloid-doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction: a mini-review, *Ionics (Kiel)*, 2020, vol. 26, p. 1563.
  32. Akula, S. and Sahu, A.K., Structurally Modulated Graphitic Carbon Nanofiber and Heteroatom (N,F) Engineering toward Metal-Free ORR Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 11438.
  33. Sibul, R., Kibena-Pöldsepp, E., Ratso, S., Kook, M., Sougrati, M.T., Käärik, M., Merisalu, M., Aruväli, J., Paiste, P., Treshchalov, A., Leis, J., Kisand, V., Sammelselg, V., Holdcroft, S., Jaouen, F., and Tammeveski, K., Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications, *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, p. 1739.
  34. Zhang, L., Niu, J., Li, M., and Xia, Z., Catalytic Mechanisms of Sulfur-Doped Graphene as Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 3545.
  35. Wang, H., Maiyalagan, T., and Wang, X., Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 781.
  36. Yang, G., Li, L., Lee, W.B., and Ng, M.C., Structure of graphene and its disorders: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2018, vol. 19, p. 613.

37. Jorge, A.B., Jervis, R., Periasamy, A.P., Qiao, M., Feng, J., Tran, L.N., and Titirici, M., 3D Carbon Materials for Efficient Oxygen and Hydrogen Electrocatalysis, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 1902494.
38. Mamtani, K. and Ozkan, U.S., Heteroatom-Doped Carbon Nanostructures as Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Acidic Media: An Overview, *Catal. Letters*, 2015, vol. 145, p. 436.
39. Jia, Y., Zhang, L., Zhuang, L., Liu, H., Yan, X., Wang, X., Liu, J., Wang, J., Zheng, Y., Xiao, Z., Taran, E., Chen, J., Yang, D., Zhu, Z., Wang, S., Dai, L., and Yao, X., Identification of active sites for acidic oxygen reduction on carbon catalysts with and without nitrogen doping, *Nat. Catal.*, 2019, vol. 2, p. 688.
40. Florent, M., Wallace, R., and Bandosz, T.J., Oxygen Electroreduction on Nanoporous Carbons: Textural Features vs Nitrogen and Boron Catalytic Centers, *ChemCatChem*, 2019, vol. 11, p. 851.
41. Barrera, D., Florent, M., Kulko, M., and Bandosz, T.J., Ultramicropore-influenced mechanism of oxygen electroreduction on metal-free carbon catalysts, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 27110.
42. Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z., Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes, *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, p. 5207.
43. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., Maegawa, K., Tan, W.K., Kawamura, G., Kar, K.K., and Matsuda, A., Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion, *Mater. Today*, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010>
44. Cui, H., Zhou, Z., and Jia, D., Heteroatom-doped graphene as electrocatalysts for air cathodes, *Mater. Horizons*, 2017, vol. 4, p. 7.
45. Feng, X., Bai, Y., Liu, M., Li, Y., Yang, H., Wang, X., and Wu, C., Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 2036.
46. Higgins, D., Zamani, P., Yu, A., and Chen, Z., The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 357.
47. Shao, Y., Jiang, Z., Zhang, Q., and Guan, J., Progress in Nonmetal-Doped Graphene Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemSusChem*, 2019, vol. 12, p. 2133.
48. Алексеева, О.К., Пушкарева, И.В., Пушкарев, А.С., Фатеев, В.Н. Графен и графеноподобные материалы для водородной энергетики. *Рос. нанотехнологии*. 2020. Т. 15. С. 262. [Alekseeva, O.K., Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., and Fateev, V.N., Graphene and Graphene-Like Materials for Hydrogen Energy, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, p. 273.]
49. Nagar, R., Vinayan, B.P., Samantaray, S.S., and Ramaprabhu, S., Recent advances in hydrogen storage using catalytically and chemically modified graphene nanocomposites, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 22897.
50. Yang, L., Shui, J., Du, L., Shao, Y., Liu, J., Dai, L., and Hu, Z., Carbon-Based Metal-Free ORR Electrocatalysts for Fuel Cells: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1804799.
51. Rani, P. and Jindal, V.K., Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, p. 802.
52. Bleu, Y., Bourquard, F., Barnier, V., Lefkir, Y., Reynaud, S., Loir, A.-S., Garrelie, F., and Donnet, C., Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of carbon and boron, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 513, p. 145843.
53. Agnoli, S. and Favaro, M., Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 5002.
54. Kang, G.-S., Lee, S., Lee, D.C., Yoon, C.W., and Joh, H.-I., Edge-enriched graphene with boron and nitrogen co-doping for enhanced oxygen reduction reaction, *Curr. Appl. Phys.*, 2020, vol. 20, p. 456.
55. Hu, M., Yao, Z., Li, L., Tsou, Y.-H., Kuang, L., Xu, X., Zhang, W., and Wang, X., Boron-doped graphene nanosheet-supported Pt: a highly active and selective catalyst for low temperature H<sub>2</sub>-SCR, *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 10203.
56. Cattelan, M., Agnoli, S., Favaro, M., Garoli, D., Romanato, F., Meneghetti, M., Barinon, A., Dudin, P., and Granozzi, G., Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures, *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 1490.
57. Sun, Y., Du, C., Han, G., Qu, Y., Du, L., Wang, Y., Chen, G., Gao, Y., and Yin, G., Boron, nitrogen co-doped graphene: a superior electrocatalyst support and enhancing mechanism for methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 212, p. 313.
58. Suo, N., Huang, H., Wu, A.M., Cao, G.Z., and Zhang, G.F., A Novel Method of Synthesizing Boron-doped Carbon Catalysts, *Fuel Cells*, 2018, vol. 18, p. 681.
59. Wang, L., Sofer, Z., Šimek, P., Tomandl, I., and Pumera, M., Boron-Doped Graphene: Scalable and Tunable *p*-Type Carrier Concentration Doping, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 23251.
60. Sahoo, M. and Ramaprabhu, S., Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon—is an efficient electrocatalyst as platinum or a hoax for oxygen reduction reaction in acidic environment PEM fuel cell?, *Energy*, 2017, vol. 119, p. 1075.
61. Sheng, Z.-H., Gao, H.-L., Bao, W.-J., Wang, F.-B., and Xia, X.-H., Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 390.
62. Pullamsetty, A., Subbiah, M., and Sundara, R., Platinum on boron doped graphene as cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 10251.
63. Wang, H., Zhou, Y., Wu, D., Liao, L., Zhao, S., Peng, H., and Liu, Z., Synthesis of Boron-Doped Graphene Monolayers Using the Sole Solid Feedstock by Chemical Vapor Deposition, *Small*, 2013, vol. 9, p. 1316.

64. Bleu, Y., Bourquard, F., Tite, T., Loir, A.-S., Maddi, C., Donnet, C., and Garrelie, F., Review of Graphene Growth From a Solid Carbon Source by Pulsed Laser Deposition (PLD), *Front. Chem.*, 2018, vol. 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00572>
65. Panchakarla, L.S., Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H.R., Waghmare, U.V., and Rao, C.N.R., Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene, *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, p. 4726.
66. Dey, S., Govindaraj, A., Biswas, K., and Rao, C.N.R., Luminescence properties of boron and nitrogen doped graphene quantum dots prepared from arc-discharge-generated doped graphene samples, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, vol. 595–596, p. 203.
67. Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., and Morishita, T., Nitrogen-doped carbon materials, *Carbon*, 2018, vol. 132, p. 104.
68. Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., and Tammeveski, K., Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, p. 709.
69. Rybin, M., Pereyaslavtsev, A., Vasilieva, T., Myasnikov, V., Sokolov, I., Pavlova, A., Obratsova, E., Khomich, A., Ralchenko, V., and Obratsova, E., Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment, *Carbon*, 2016, vol. 96, p. 196.
70. Li, X., Wang, H., Robinson, J.T., Sanchez, H., Diankov, G., and Dai, H., Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, p. 15939.
71. Deng, Y., Xie, Y., Zou, K., and Ji, X., Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 1144.
72. Braghiroli, F.L., Fierro, V., Izquierdo, M.T., Parmentier, J., Pizzi, A., and Celzard, A., Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin, *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 5411.
73. Long, D., Li, W., Ling, L., Miyawaki, J., Mochida, I., and Yoon, S.-H., Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide, *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 16096.
74. Tao, G., Zhang, L., Chen, L., Cui, X., Hua, Z., Wang, M., Wang, J., Chen, Y., and Shi, J., N-doped hierarchically macro/mesoporous carbon with excellent electrocatalytic activity and durability for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2015, vol. 86, p. 108.
75. Guo, B., Liu, Q., Chen, E., Zhu, H., Fang, L., and Gong, J.R., Controllable N-Doping of Graphene, *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, p. 4975.
76. Imran Jafri, R., Rajalakshmi, N., and Ramaprabhu, S., Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 7114.
77. Lin, Y.-P., Ksari, Y., Prakash, J., Giovanelli, L., Valmalette, J.-C., and Themlin, J.-M., Nitrogen-doping processes of graphene by a versatile plasma-based method, *Carbon*, 2014, vol. 73, p. 216.
78. Lin, Z., Waller, G., Liu, Y., Liu, M., and Wong, C.-P., Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 884.
79. Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., Kink, I., and Tammeveski, K., Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, vol. 147, p. 369.
80. Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., and Yu, G., Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, p. 1752.
81. Liu, Q., Duan, Y., Zhao, Q., Pan, F., Zhang, B., and Zhang, J., Direct Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with High Surface Area and Excellent Oxygen Reduction Performance, *Langmuir*, 2014, vol. 30, p. 8238.
82. Gao, S., Chen, Y., Fan, H., Wei, X., Hu, C., Luo, H., and Qu, L., Large scale production of biomass-derived N-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 3317.
83. Jiang, Z., Yu, J., Huang, T., and Sun, M., Recent Advance on Polyaniline or Polypyrrole-Derived Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Polymers (Basel)*, 2018, vol. 10, p. 1397.
84. Zhou, F., Wang, G., Huang, F., Zhang, Y., and Pan, M., Polyaniline derived N- and O-enriched high surface area hierarchical porous carbons as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 257, p. 73.
85. Rabchinskii, M.K., Ryzhkov, S.A., Gudkov, M.V., Baidakova, M.V., Saveliev, S.D., Pavlov, S.I., Shnitov, V.V., Kirilenko, D.A., Stolyarova, D.Y., Lebedev, A.M., Chumakov, R.G., Brzhezinskaya, M., Shiyanova, K.A., Pavlov, S.V., Kislenco, V.A., Kislenco, S.A., Makarova, A., Melnikov, V.P., and Brunkov, P.N., Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties, *2D Mater.*, 2020, vol. 7, p. 045001.
86. Rabchinskii, M.K., Saveliev, S.D., Stolyarova, D.Y., Brzhezinskaya, M., Kirilenko, D.A., Baidakova, M.V., Ryzhkov, S.A., Shnitov, V.V., Sysoev, V.V., and Brunkov, P.N., Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination, *Carbon*, 2021, vol. 182, p. 593.
87. Пушкарев, А.С., Алексеева, О.К., Пушкарева, И.В., Шапир, Б.Л., Чумаков, Р.Г., Тишкин, В.В., Козлова, М.В., Фатеев, В.Н. Плазменное азотирование наноструктурного восстановленного оксида графена. *Рос. нанотехнологии*. 2020. Т. 15. С. 71. [Pushkarev, A.S., Alekseeva, O.K., Pushkareva, I.V., Shapir, B.L., Chumakov, R.G., Tishkin, V.V., Kozlova, M.V., Kalinichenko, V.N., and Fateev, V.N., Plasma doping of nanostructured reduced graphene oxide, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, p. 735.]
88. Wang, Y., Yu, F., Zhu, M., Ma, C., Zhao, D., Wang, C., Zhou, A., Dai, B., Ji, J., and Guo, X., N-Doping of plasma exfoliated graphene oxide via dielectric barrier discharge plasma treatment for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 2011.

89. Zhang, C., Mahmood, N., Yin, H., Liu, F., and Hou, Y., Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 4932.
90. An, M., Du, C., Du, L., Sun, Y., Wang, Y., Chen, C., Han, G., Yin, G., and Gao, Y., Phosphorus-doped graphene support to enhance electrocatalysis of methanol oxidation reaction on platinum nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, vol. 687, p. 1.
91. Kobayashi, R., Ishii, T., Imashiro, Y., and Ozaki, J., Synthesis of P- and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, p. 1497.
92. Wen, Y., Wang, B., Huang, C., Wang, L., and Hulicova-Jurcakova, D., Synthesis of phosphorus-doped graphene and its wide potential window in aqueous supercapacitors, *Chem. – A Eur. J.*, 2015, vol. 21, p. 80.
93. An, M., Du, L., Du, C., Sun, Y., Wang, Y., Yin, G., and Gao, Y., Pt nanoparticles supported by sulfur and phosphorus co-doped graphene as highly active catalyst for acidic methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 202.
94. Shiva Kumar, S., Ramakrishna, S.U.B., Rama Devi, B., and Himabindu, V., Phosphorus-doped graphene supported palladium (Pd/PG) electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysis, *Int. J. Green Energy*, 2018, vol. 15, p. 558.
95. MacIntosh, A.R., Jiang, G., Zamani, P., Song, Z., Riese, A., Harris, K.J., Fu, X., Chen, Z., Sun, X., and Goward, G.R., Phosphorus and Nitrogen Centers in Doped Graphene and Carbon Nanotubes Analyzed through Solid-State NMR, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, p. 6593.
96. Dong, F., Cai, Y., Liu, C., Liu, J., and Qiao, J., Heteroatom (B, N and P) doped porous graphene foams for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12661.
97. Some, S., Kim, J., Lee, K., Kulkarni, A., Yoon, Y., Lee, S., Kim, T., and Lee, H., Highly Air-Stable Phosphorus-Doped *n*-Type Graphene Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 5481.
98. Chu, K., Wang, F., Tian, Y., and Wei, Z., Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensing: synergistic effect of dopants and defects, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 231, p. 557.
99. Li, R., Wei, Z., Gou, X., and Xu, W., Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts, *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, p. 9978.
100. Some, S., Shackery, I., Kim, S.J., and Jun, S.C., Phosphorus-Doped Graphene Oxide Layer as a Highly Efficient Flame Retardant, *Chem. – A Eur. J.*, 2015, vol. 21, p. 15480.
101. Li, Y., Li, S., Wang, Y., Wang, J., Liu, H., Liu, X., Wang, L., Liu, X., Xue, W., and Ma, N., Electrochemical synthesis of phosphorus-doped graphene quantum dots for free radical scavenging, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 11631.
102. Yang, Z., Yao, Z., Li, G., Fang, G., Nie, H., Liu, Z., Zhou, X., Chen, X., and Huang, S., Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction, *ACS Nano*, 2012, vol. 6, p. 205.
103. Denis, P.A., Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, vol. 492, p. 251.
104. Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.-H., Huang, W., and Chen, P., Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 7067.
105. Akula, S., Peera, S.G., and Sahu, A.K., Uncovering N, S, F Tri-Doped Heteroatoms on Porous Carbon as a Metal-Free Oxygen Reduction Reaction Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. F897.
106. Li, Y., Yang, J., Huang, J., Zhou, Y., Xu, K., Zhao, N., and Cheng, X., Soft template-assisted method for synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional reduced graphene oxide as an efficient metal free catalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2017, vol. 122, p. 237.
107. Xu, C., Hoque, M.A., Chiu, G., Sung, T., and Chen, Z., Stabilization of platinum–nickel alloy nanoparticles with a sulfur-doped graphene support in polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 112226.
108. Vinayan, B.P., Diemant, T., Behm, R.J., and Ramaprabhu, S., Iron encapsulated nitrogen and sulfur co-doped few layer graphene as a non-precious ORR catalyst for PEMFC application, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 66494.
109. Poh, H.L., Šimek, P., Sofer, Z., and Pumera, M., Sulfur-Doped Graphene via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, or CS<sub>2</sub> Gas, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, p. 5262.
110. Wang, Z., Li, P., Chen, Y., He, J., Zhang, W., Schmidt, O. G., and Li, Y., Pure thiophene–sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 7281.
111. Yan, Y., Li, H., Liu, Q., Hao, N., Mao, H., and Wang, K., A facile strategy to construct pure thiophene-sulfur-doped graphene/ZnO nanoplates sensitized structure for fabricating a novel “on-off-on” switch photoelectrochemical aptasensor, *Sensors Actuators B Chem.*, 2017, vol. 251, p. 99.
112. Liu, Y., Ma, Y., Jin, Y., Chen, G., and Zhang, X., Microwave-assisted solvothermal synthesis of sulfur-doped graphene for electrochemical sensing, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 739, p. 172.
113. Zhai, C., Sun, M., Zhu, M., Song, S., and Jiang, S., A new method to synthesize sulfur-doped graphene as effective metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 407, p. 503.
114. Klingele, M., Pham, C., Vuyyuru, K.R., Britton, B., Holdcroft, S., Fischer, A., and Thiele, S., Sulfur doped reduced graphene oxide as metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction in anion and proton exchange fuel cells, *Electrochem. commun.*, 2017, vol. 77, p. 71.
115. Van Pham, C., Klingele, M., Britton, B., Vuyyuru, K.R., Unmuessig, T., Holdcroft, S., Fischer, A., and Thiele, S.,

- Tridoped Reduced Graphene Oxide as a Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Demonstrated in Acidic and Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Adv. Sustain. Syst.*, 2017, vol. 1, p. 1600038.
116. Li, M., Liu, C., Zhao, H., An, H., Cao, H., Zhang, Y., and Fan, Z., Tuning sulfur doping in graphene for highly sensitive dopamine biosensors, *Carbon*, 2015, vol. 86, p. 197.
  117. Liang, C., Wang, Y., and Li, T., Synthesis of sulfur-doped *p*-type graphene by annealing with hydrogen sulfide, *Carbon*, 2015, vol. 82, p. 506.
  118. Wang, R., Higgins, D.C., Hoque, M.A., Lee, D., Hassan, F., and Chen, Z., Controlled Growth of Platinum Nanowire Arrays on Sulfur Doped Graphene as High Performance Electrocatalyst, *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, p. 2431.
  119. Zehtab Yazdi, A., Roberts, E.P.L., and Sundararaj, U., Nitrogen/sulfur co-doped helical graphene nanoribbons for efficient oxygen reduction in alkaline and acidic electrolytes, *Carbon*, 2016, vol. 100, p. 99.
  120. Perazzolo, V., Durante, C., Pilot, R., Paduano, A., Zheng, J., Rizzi, G.A., Martucci, A., Granozzi, G., and Gennaro, A., Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide, *Carbon*, 2015, vol. 95, p. 949.
  121. Perazzolo, V., Brandiele, R., Durante, C., Zerbetto, M., Causin, V., Rizzi, G.A., Cerri, I., Granozzi, G., and Gennaro, A., Density Functional Theory (DFT) and Experimental Evidences of Metal-Support Interaction in Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen- and Sulfur-Doped Mesoporous Carbons: Synthesis, Activity, and Stability, *ACS Catal.*, 2018, vol. 8, p. 1122.
  122. Pham, C.V., Eck, M., and Krueger, M., Thiol functionalized reduced graphene oxide as a base material for novel graphene-nanoparticle hybrid composites, *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 231, p. 146.
  123. Adamska, M. and Narkiewicz, U., Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review, *J. Fluor. Chem.*, 2017, vol. 200, p. 179.
  124. Liu, Y., Jiang, L., Wang, H., Wang, H., Jiao, W., Chen, G., Zhang, P., Hui, D., and Jian, X., A brief review for fluorinated carbon: synthesis, properties and applications, *Nanotechnol. Rev.*, 2019, vol. 8, p. 573.
  125. Chausov, D.N., Kurilov, A.D., Kazak, A.V., Smirnova, A.I., Belyaev, V.V., Gevorkyan, E.V., and Usol'tseva, N.V., Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene, *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 291, p. 111259.
  126. Zhao, F.-G., Zhao, G., Liu, X.-H., Ge, C.-W., Wang, J.-T., Li, B.-L., Wang, Q.-G., Li, W.-S., and Chen, Q.-Y., Fluorinated graphene: facile solution preparation and tailorable properties by fluorine-content tuning, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 8782.
  127. Jung, M.-J., Jeong, E., and Lee, Y.-S., The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, vol. 347, p. 250.
  128. Bi, X., Li, Y., Qiu, Z., Liu, C., Zhou, T., Zhuo, S., and Zhou, J., Fluorinated Graphene Prepared by Direct Fluorination of N, O-Doped Graphene Aerogel at Different Temperatures for Lithium Primary Batteries, *Materials (Basel)*, 2018, vol. 11, p. 1072.
  129. Wang, B., Wang, J., and Zhu, J., Fluorination of Graphene: A Spectroscopic and Microscopic Study, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 1862.
  130. Struzzi, C., Sezen, H., Amati, M., Gregoratti, L., Reckinger, N., Colomer, J.-F., Snyders, R., Bittencourt, C., and Scardamaglia, M., Fluorine and sulfur simultaneously co-doped suspended graphene, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 422, p. 104.
  131. Zhang, H., Fan, L., Dong, H., Zhang, P., Nie, K., Zhong, J., Li, Y., Guo, J., and Sun, X., Spectroscopic Investigation of Plasma-Fluorinated Monolayer Graphene and Application for Gas Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 8652.
  132. Qiao, X., Liao, S., Wang, G., Zheng, R., Song, H., and Li, X., Simultaneous doping of nitrogen and fluorine into reduced graphene oxide: A highly active metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *Carbon*, 2016, vol. 99, p. 272.
  133. Jiang, S., Sun, Y., Dai, H., Hu, J., Ni, P., Wang, Y., Li, Z., and Li, Z., Nitrogen and fluorine dual-doped mesoporous graphene: a high-performance metal-free ORR electrocatalyst with a super-low HO<sub>2</sub> – yield, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 10584.
  134. Peng, W., Li, H., and Song, S., Synthesis of Fluorinated Graphene/CoAl-Layered Double Hydroxide Composites as Electrode Materials for Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 5204.
  135. Sun, C., Feng, Y., Li, Y., Qin, C., Zhang, Q., and Feng, W., Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 2634.
  136. An, H., Li, Y., Long, P., Gao, Y., Qin, C., Cao, C., Feng, Y., and Feng, W., Hydrothermal preparation of fluorinated graphene hydrogel for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 312, p. 146.
  137. Kakaei, K. and Balavandi, A., Hierarchically porous fluorine-doped graphene nanosheets as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in gas diffusion electrode, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, vol. 490, p. 819.
  138. Mazánek, V., Jankovský, O., Luxa, J., Sedmidubský, D., Janoušek, Z., Šembera, F., Mikulics, M., and Sofer, Z., Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 13646.
  139. Bulusheva, L.G., Fedoseeva, Y.V., Flahaut, E., Rio, J., Ewels, C.P., Koroteev, V.O., Van Lier, G., Vyalikh, D.V., and Okotrub, A.V., Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2017, vol. 8, p. 1688.
  140. Pullamsetty, A. and Sundara, R., Investigation of catalytic activity towards oxygen reduction reaction of Pt dispersed on boron doped graphene in acid medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, vol. 479, p. 260.
  141. Yang, H.N., Lee, D.C., Park, K.W., and Kim, W.J., Platinum-boron doped graphene intercalated by car-

- bon black for cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cell, *Energy*, 2015, vol. 89, p. 500.
142. Yang, H.N. and Kim, W.J., Effect of boron-doping levels in Pt–B–graphene on the electrochemical properties and cell performance of high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 430.
143. Sun, Y., Du, C., An, M., Du, L., Tan, Q., Liu, C., Gao, Y., and Yin, G., Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction, *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, p. 245.
144. Zhou, X., Qiao, J., Yang, L., and Zhang, J., A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions, *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, p. 1301523.
145. Karim, N.A., Shamsul, N.S., Alias, M.S., and Kamarudin, S.K., Structural and electronic properties of the adsorption molecules on Co and Fe/N-doped graphene towards the application in direct liquid fuel cell, *Struct. Chem.*, 2021, vol. 32, p. 405.
146. Puthusseri, D. and Ramaprabhu, S., Oxygen reduction reaction activity of platinum nanoparticles decorated nitrogen doped carbon in proton exchange membrane fuel cell under real operating conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 13163.
147. Melke, J., Peter, B., Habereeder, A., Ziegler, J., Fasel, C., Nefedov, A., Sezen, H., Wöll, C., Ehrenberg, H., and Roth, C., Metal–Support Interactions of Platinum Nanoparticles Decorated N-Doped Carbon Nanofibers for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 82.
148. Jukk, K., Kongi, N., Rauwel, P., Matisen, L., and Tammeveski, K., Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Electrocatalysis*, 2016, vol. 7, p. 428.
149. Chen, Y., Wang, J., Liu, H., Li, R., Sun, X., Ye, S., and Knights, S., Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, p. 2071.
150. Groves, M. N., Chan, A. S. W., Malardier-Jugroot, C., and Jugroot, M., Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, vol. 481, p. 214.
151. Ma, J., Habrioux, A., Luo, Y., Ramos-Sanchez, G., Calvillo, L., Granozzi, G., Balbuena, P. B., and Alonso-Vante, N., Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: effect on the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11891.
152. He, D., Jiang, Y., Lv, H., Pan, M., and Mu, S., Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, vols. 132–133, p. 379.
153. Chen, Y., Wang, J., Liu, H., Banis, M. N., Li, R., Sun, X., Sham, T.-K., Ye, S., and Knights, S., Nitrogen Doping Effects on Carbon Nanotubes and the Origin of the Enhanced Electrocatalytic Activity of Supported Pt for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, p. 3769.
154. Brandiele, R., Durante, C., Zerbetto, M., Vicentini, N., Kosmala, T., Badocco, D., Pastore, P., Rizzi, G.A., Isse, A.A., and Gennaro, A., Probing the correlation between Pt-support interaction and oxygen reduction reaction activity in mesoporous carbon materials modified with Pt–N active sites, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 277, p. 287.
155. Mao, S., Wang, C., and Wang, Y., The chemical nature of N-doping on N-doped carbon supported noble metal catalysts, *J. Catal.*, 2019, vol. 375, p. 456.
156. Alegre, C., Sebastián, D., Gálvez, M., Baquedano, E., Moliner, R., Aricò, A., Baglio, V., and Lázaro, M., N-Doped Carbon Xerogels as Pt Support for the Electro-Reduction of Oxygen, *Materials (Basel)*, 2017, vol. 10, p. 1092.
157. Han, F., Liu, Z., Jia, J., Ai, J., Liu, L., Liu, J., and Wang, Q.-D., Influences of N species in N-doped carbon carriers on the catalytic performance of supported Pt, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, vol. 237, p. 121881.
158. Li, Z., Gao, Q., Zhang, H., Tian, W., Tan, Y., Qian, W., and Liu, Z., Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 43352.
159. Varga, T., Varga, Á.T., Ballai, G., Haspel, H., Kukovecz, Á., and Kónya, Z., One step synthesis of chlorine-free Pt/Nitrogen-doped graphene composite for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2018, vol. 133, p. 90.
160. Zhao, L., Sui, X.-L., Li, J.-L., Zhang, J.-J., Zhang, L.-M., and Wang, Z.-B., Ultra-fine Pt nanoparticles supported on 3D porous N-doped graphene aerogel as a promising electro-catalyst for methanol electrooxidation, *Catal. Commun.*, 2016, vol. 86, p. 46.
161. Sui, X.-L., Zhang, L.-M., Zhao, L., Gu, D.-M., Huang, G.-S., and Wang, Z.-B., Nitrogen-doped graphene aerogel with an open structure assisted by in-situ hydrothermal restructuring of ZIF-8 as excellent Pt catalyst support for methanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 21899.
162. Karuppanan, K.K., Raghu, A.V., Panthalingal, M.K., Thiruvengatam, V.P.K., and Pullithadathil, B., 3D-porous electrocatalytic foam based on Pt@N-doped graphene for high performance and durable polymer electrolyte membrane fuel cells, *Sustain. Energy Fuels*, 2019, vol. 3, p. 996.
163. Xiong, Y., You, M., Liu, F., Wu, M., Cai, C., Ding, L., Zhou, C., Hu, M., Deng, W., and Wang, S., Pt-Decorated, Nanocarbon-Intercalated, and N-Doped Graphene with Enhanced Activity and Stability for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 2490.
164. Zhang, Q., Zhang, Y., Cai, W., Yu, X., Ling, Y., and Yang, Z., Nitrogen doped carbon layer coated platinum electrocatalyst supported on carbon nanotubes with enhanced stability, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 16773.
165. Zhang, Q., Yu, X., Ling, Y., Cai, W., and Yang, Z., Ultrathin nitrogen doped carbon layer stabilized Pt elec-

- trocatalyst supported on N-doped carbon nanotubes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 10354.
166. Zhang, Q., Yang, Z., Ling, Y., Yu, X., Zhang, Y., and Cheng, H., Improvement in stability of PtRu electrocatalyst by carbonization of in-situ polymerized polyaniline, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12730.
  167. Lee, H., Sung, Y.-E., Choi, I., Lim, T., and Kwon, O.J., Novel synthesis of highly durable and active Pt catalyst encapsulated in nitrogen containing carbon for polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2017, vol. 362, p. 228.
  168. Mohanraju, K., Lee, H., and Kwon, O.J., High Loading Pt Core/Carbon Shell Derived from Platinum-Aniline Complex for Direct Methanol Fuel Cell Application, *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, p. 1604.
  169. González-Hernández, M., Antolini, E., and Perez, J., CO Tolerance and Stability of Graphene and N-Doped Graphene Supported Pt Anode Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Catalysts*, 2020, vol. 10, p. 597.
  170. Zhang, Z., Jiang, C., Li, P., Feng, Q., Zhao, Z., Liang, Yao, K., Fan, J., Li, H., and Wang, H., Pt atoms on doped carbon nanosheets with ultrahigh N content as a superior bifunctional catalyst for hydrogen evolution/oxidation, *Sustain. Energy Fuels*, 2021, vol. 5, p. 532.
  171. Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., and Nakamura, J., Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, 2016, vol. 351, p. 361.
  172. Mamtani, K., Jain, D., Dogu, D., Gustin, V., Gunduz, S., Co, A.C., and Ozkan, U.S., Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures (CNx) in acidic media, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, vol. 220, p. 88.
  173. Mamtani, K., Singh, D., Dogu, D., Jain, D., Millet, J.-M. M., and Ozkan, U.S., Effect of Acid-Washing on the Nature of Bulk Characteristics of Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts in Acidic Media, *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, p. 11038.
  174. Jain, D., Zhang, Q., Hightower, J., Gustin, V., Asthagiri, A., and Ozkan, U.S., Changes in Active Sites on Nitrogen-Doped Carbon Catalysts Under Oxygen Reduction Reaction: A Combined Post-Reaction Characterization and DFT Study, *ChemCatChem*, 2019, vol. 11, p. 5945.
  175. Shui, J., Wang, M., Du, F., and Dai, L., N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells, *Sci. Adv.*, 2015, vol. 1, p. e1400129.
  176. Sun, T., Tian, B., Lu, J., and Su, C., Recent advances in Fe (or Co)/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 18933.
  177. He, Y., Liu, S., Priest, C., Shi, Q., and Wu, G., Atomically dispersed metal–nitrogen–carbon catalysts for fuel cells: advances in catalyst design, electrode performance, and durability improvement, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, p. 3484.
  178. Osmieri, L., Park, J., Cullen, D. A., Zelenay, P., Myers, D.J., and Neyerlin, K.C., Status and challenges for the application of platinum group metal-free catalysts in proton-exchange membrane fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 25, p. 100627.
  179. Wan, X., Liu, X., Li, Y., Yu, R., Zheng, L., Yan, W., Wang, H., Xu, M., and Shui, J., Fe–N–C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells, *Nat. Catal.*, 2019, vol. 2, p. 259.
  180. Fu, X., Zamani, P., Choi, J.-Y., Hassan, F. M., Jiang, G., Higgins, D.C., Zhang, Y., Hoque, M. A., and Chen, Z., In Situ Polymer Graphenization Ingrained with Nanoporosity in a Nitrogenous Electrocatalyst Boosting the Performance of Polymer–Electrolyte–Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1604456.
  181. Yang, X., Wang, Y., Zhang, G., Du, L., Yang, L., Markiewicz, M., Choi, J., Chenitz, R., and Sun, S., SiO<sub>2</sub>–Fe/N/C catalyst with enhanced mass transport in PEM fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.*, 2020, vol. 264, p. 118523.
  182. Sudarsono, W., Wong, W.Y., Loh, K.S., Majlan, E.H., Syarif, N., Kok, K.-Y., Yunus, R.M., Lim, K.L., and Hamada, I., Sengon wood-derived RGO supported Fe-based electrocatalyst with stabilized graphitic N-bond for oxygen reduction reaction in acidic medium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 23237.
  183. Kim, J., Kim, C., Jeon, I.-Y., Baek, J.-B., Ju, Y.-W., and Kim, G., A New Strategy for Outstanding Performance and Durability in Acidic Fuel Cells: A Small Amount Pt Anchored on Fe, N co-Doped Graphene Nanoplatelets, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, p. 2857.
  184. Vecchio, C.Lo, Serov, A., Dicome, M., Zulevi, B., Aricò, A.S., and Baglio, V., Investigating the durability of a direct methanol fuel cell equipped with commercial Platinum Group Metal-free cathodic electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 2021, p. 139108.
  185. Yang, N., Zheng, X., Li, L., Li, J., and Wei, Z., Influence of Phosphorus Configuration on Electronic Structure and Oxygen Reduction Reactions of Phosphorus-Doped Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 19321.
  186. Kumar, N.A. and Baek, J.-B., Carbon-Based Metal-Free Catalysts. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany, 2018, p. 529.
  187. Liu, Y.-X., Zhang, W.-Y., Han, G.-K., Zhou, Y.-W., Li, L.-F., Kong, F.-P., Gao, Y.-Z., Du, C.-Y., Wang, J.-J., Du, L., Cai, W.-B., and Yin, G.-P., Deactivated Pt Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: The Regeneration Mechanism and a Regenerative Protocol, *ACS Catal.*, 2021, vol. 11, p. 9293.
  188. Higgins, D., Hoque, M.A., Seo, M.H., Wang, R., Hassan, F., Choi, J.-Y., Pritzker, M., Yu, A., Zhang, J., and Chen, Z., Development and Simulation of Sulfur-doped Graphene Supported Platinum with Exemplary Stability and Activity Towards Oxygen Reduction, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, p. 4325.
  189. Hoque, M.A., Hassan, F.M., Higgins, D., Choi, J.-Y., Pritzker, M., Knights, S., Ye, S., and Chen, Z., Multi-grain Platinum Nanowires Consisting of Oriented Nanoparticles Anchored on Sulfur-Doped Graphene

- as a Highly Active and Durable Oxygen Reduction Electrocatalyst, *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 1229.
190. Hoque, M.A., Hassan, F. M., Seo, M.-H., Choi, J.-Y., Pritzker, M., Knights, S., Ye, S., and Chen, Z., Optimization of sulfur-doped graphene as an emerging platinum nanowires support for oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 2016, vol. 19, p. 27.
191. Lu, Z., Li, S., Liu, C., He, C., Yang, X., Ma, D., Xu, G., and Yang, Z., Sulfur doped graphene as a promising metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: a DFT-D study, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 20398.
192. Nansé, G., Papirer, E., Fioux, P., Moguet, F., and Tressaud, A., Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds, *Carbon*, 1997, vol. 35, p. 175.
193. Asset, T., Chattot, R., Maillard, F., Dubau, L., Ahmad, Y., Batisse, N., Dubois, M., Guérin, K., Labbé, F., Metkemeijer, R., Berthon-Fabry, S., and Chatenet, M., Activity and Durability of Platinum-Based Electrocatalysts Supported on Bare or Fluorinated Nanostructured Carbon Substrates, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F3346.
194. Berthon-Fabry, S., Dubau, L., Ahmad, Y., Guerin, K., and Chatenet, M., First Insight into Fluorinated Pt/Carbon Aerogels as More Corrosion-Resistant Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes, *Electrocatalysis*, 2015, vol. 6, p. 521.
195. Grigoriev, S., Fateev, V., Pushkarev, A., Pushkareva, I., Ivanova, N., Kalinichenko, V.Yu., Presnyakov, M., and Wei, X., Reduced Graphene Oxide and Its Modifications as Catalyst Supports and Catalyst Layer Modifiers for PEMFC, *Materials (Basel)*, 2018, vol. 11, p. 1405.
196. Bott-Neto, J.L., Asset, T., Maillard, F., Dubau, L., Ahmad, Y., Guérin, K., Berthon-Fabry, S., Mosdale, A., Mosdale, R., Ticianelli, E.A., and Chatenet, M., Utilization of graphitized and fluorinated carbon as platinum nanoparticles supports for application in proton exchange membrane fuel cell cathodes, *J. Power Sources*, 2018, vol. 404, p. 28.
197. Zhu, J., He, G., Tian, Z., Liang, L., and Shen, P.K., Facile synthesis of boron and nitrogen-dual-doped graphene sheets anchored platinum nanoparticles for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 194, p. 276.
198. Li, M., Jiang, Q., Yan, M., Wei, Y., Zong, J., Zhang, J., Wu, Y., and Huang, H., Three-Dimensional Boron- and Nitrogen-Codoped Graphene Aerogel-Supported Pt Nanoparticles as Highly Active Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, p. 6644.
199. Zhou, Q., Wu, J., Pan, Z., Kong, X., Cui, Z., Wu, D., and Hu, G., Pt supported on boron, nitrogen codoped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 33634.
200. Ishii, T., Maie, T., Kimura, N., Kobori, Y., Imashiro, Y., and Ozaki, J., Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 15489.
201. Kanninen, P., Luong, N.D., Sinh, L.H., Flórez-Montaño, J., Jiang, H., Pastor, E., Seppälä, J., and Kallio, T., Highly active platinum nanoparticles supported by nitrogen/sulfur functionalized graphene composite for ethanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 242, p. 315.
202. Chao, G., Zhang, L., Wang, D., Chen, S., Guo, H., Xu, K., Fan, W., and Liu, T., Activation of graphitic nitrogen sites for boosting oxygen reduction, *Carbon*, 2020, vol. 159, p. 611.
203. Yang, C., Jin, H., Cui, C., Li, J., Wang, J., Amine, K., Lu, J., and Wang, S., Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon sheets for energy storage and pH-universal oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 2018, vol. 54, p. 192.
204. Kwak, D.-H., Han, S.-B., Lee, Y.-W., Park, H.-S., Choi, I.-A., Ma, K.-B., Kim, M.-C., Kim, S.-J., Kim, D.-H., Sohn, J.-I., and Park, K.-W., Fe/N/S-doped mesoporous carbon nanostructures as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, vol. 203, p. 889.
205. Zehtab Yazdi, A., Fei, H., Ye, R., Wang, G., Tour, J., and Sundararaj, U., Boron/Nitrogen Co-Doped Helically Unzipped Multiwalled Carbon Nanotubes as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 7786.
206. Li, D., Jia, Y., Chang, G., Chen, J., Liu, H., Wang, J., Hu, Y., Xia, Y., Yang, D., and Yao, X., A Defect-Driven Metal-free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Acidic Electrolyte, *Chem*, 2018, vol. 4, p. 2345.
207. Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L., and Zhang, J., A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 3167.
208. Kramm, U. I., Herranz, J., Larouche, N., Arruda, T.M., Lefèvre, M., Jaouen, F., Bogdanoff, P., Fiechter, S., Abs-Wurmbach, I., Mukerjee, S., and Dodelet, J.-P., Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O<sub>2</sub>-reduction in PEM fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, p. 11673.
209. Shen, H., Gracia-Espino, E., Ma, J., Zang, K., Luo, J., Wang, L., Gao, S., Mamat, X., Hu, G., Wagberg, T., and Guo, S., Synergistic Effects between Atomically Dispersed Fe–N–C and C–S–C for the Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 13800.
210. Bhange, S.N., Unni, S.M., and Kurungot, S., Graphene with Fe and S Coordinated Active Centers: An Active Competitor for the Fe–N–C Active Center for Oxygen Reduction Reaction in Acidic and Basic pH Conditions, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 368.
211. Bhange, S.N., Soni, R., Singla, G., Ajithkumar, T.G., and Kurungot, S., Fe<sub>Nx</sub>/Fe<sub>Sx</sub> – Anchored Carbon Sheet–Carbon Nanotube Composite Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, p. 2234.
212. Qiao, M. and Titirici, M., Engineering the Interface of Carbon Electrocatalysts at the Triple Point for En-

- hanced Oxygen Reduction Reaction, *Chem. – A Eur. J.*, 2018, vol. 24, p. 18374.
213. An, M., Du, C., Du, L., Wang, Y., Wang, Y., Sun, Y., Yin, G., and Gao, Y., Enhanced Methanol Oxidation in Acid Media on Pt/S, P Co-doped Graphene with 3D Porous Network Structure Engineering, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 1157.
214. Peera, S.G., Sahu, A.K., Arunchander, A., Bhat, S.D., Karthikeyan, J., and Murugan, P., Nitrogen and fluorine co-doped graphite nanofibers as high durable oxygen reduction catalyst in acidic media for polymer electrolyte fuel cells, *Carbon*, 2015, vol. 93, p. 130.
215. Akula, S. and Sahu, A.K., Heteroatoms co-Doping (N, F) to the Porous Carbon Derived from Spent Coffee Grounds as an Effective Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. F93.
216. Peera, S.G., Arunchander, A., and Sahu, A.K., Platinum nanoparticles supported on nitrogen and fluorine co-doped graphite nanofibers as an excellent and durable oxygen reduction catalyst for polymer electrolyte fuel cells, *Carbon*, 2016, vol. 107, p. 667.
217. Wang, H., Ding, J., Zhang, J., Wang, C., Yang, W., Ren, H., and Kong, A., Fluorine and nitrogen co-doped ordered mesoporous carbon as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 79928.
218. Rong, H., Zhan, T., Sun, Y., Wen, Y., Liu, X., and Teng, H., ZIF-8 derived nitrogen, phosphorus and sulfur tri-doped mesoporous carbon for boosting electrocatalysis to oxygen reduction in universal pH range, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 318, p. 783.
219. Zan, Y., Zhang, Z., Dou, M., and Wang, F., Enhancement mechanism of sulfur dopants on the catalytic activity of N and P co-doped three-dimensional hierarchically porous carbon as a metal-free oxygen reduction electrocatalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, vol. 9, p. 5906.
220. Hack, J., Heenan, T.M.M., Iacoviello, F., Mansor, N., Meyer, Q., Shearing, P., Brandon, N., and Brett, D.J.L., A Structure and Durability Comparison of Membrane Electrode Assembly Fabrication Methods: Self-Assembled Versus Hot-Pressed, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F3045.
221. Vierrath, S., Breitwieser, M., Klingele, M., Britton, B., Holdcroft, S., Zengerle, R., and Thiele, S., The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 170.
222. Wang, L., Sofer, Z., and Pumera, M., Will Any Crap We Put into Graphene Increase Its Electrocatalytic Effect?, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, p. 21.

---

---

**ПЕРВАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
“ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА: ПРОЦЕССЫ, МАТЕРИАЛЫ,  
ТЕХНОЛОГИИ” (НОВОСИБИРСК, 18–20 ОКТЯБРЯ 2021 г.)**

DOI: 10.31857/S0424857022070155

В настоящем выпуске опубликованы статьи, подготовленные участниками Первой школы молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии”, которая была проведена 18–20 октября 2021 года в Новосибирском Академгородке на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН). В качестве председателя Организационного комитета выступил директор ИХТТМ СО РАН, член-корр. РАН А.П. Немудрый. В Организационный комитет вошли ведущие ученые из Новосибирска, Екатеринбурга, Москвы и Черноголовки. В связи с текущей эпидемиологической обстановкой все мероприятия Школы прошли в смешанном очно-дистанционном формате.

В работе Школы приняли участие молодые ученые, студенты и аспиранты, лекции которым прочитали ведущие специалисты в области электрохимических материалов и устройств, такие, как академик РАН Н.З. Ляхов, член-корреспонденты РАН А.П. Немудрый, Е.В. Антипов, А.Б. Ярославцев, другие авторитетные ученые из научных организаций Новосибирска, Екатеринбурга, Москвы, Черноголовки и Кирова, а также представители компаний ООО “ИнЭнерджи”, ООО “Уникат”, ООО “НИЦ “ТОПАЗ” и ХК ПАО “НЭВЗ-Союз”. В рамках научной программы Школы были представлены доклады, касаю-

щиеся обзора современного состояния и перспектив исследований в актуальных областях энергетики, химии твердого тела и материаловедения, включая следующие аспекты:

- закономерности физико-химических процессов в химических источниках тока;
- технологии изготовления химических источников тока;
- новые материалы для энергетики, включая наноразмерные и композиционные;
- теоретические и практические аспекты химии твердого тела в химических источниках тока.

В программе Школы было представлено 36 устных и стендовых докладов молодых ученых, студентов и аспирантов, представляющих 12 научных и образовательных организаций Российской федерации. Оргкомитет Школы рекомендовал опубликовать лучшие доклады в специальном выпуске журнала “Электрохимия”.

Школа молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-30051).

Председатель оргкомитета Школы,

Член-корр. РАН А.П. Немудрый

Ответственный редактор специального выпуска

Д. х. н. Н.Ф. Уваров

УДК 541.6+544.1

# ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ СВЕТА В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО: РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА<sup>1</sup>

© 2022 г. Д. В. Марковская<sup>a</sup>, \*, Е. А. Козлова<sup>a</sup><sup>a</sup>ФГБЦН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, Новосибирск, Россия

\*e-mail: madiva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.11.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2022 г.

В ходе работы был найден оптимальный химический состав рабочего электрода на основе  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$  для фотоэлектрохимической ячейки. Было изучено воздействие концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{NaCl}$  на эффективность ячейки. В оптимальных условиях плотность тока короткого замыкания составила  $8.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , коэффициент полезного действия ячейки был равен 10.7%.

**Ключевые слова:** фотоэлектрохимия, видимое излучение,  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ , сульфид меди

**DOI:** 10.31857/S0424857022070106

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной альтернативной энергетики является разработка устройств, способных к эффективному преобразованию энергии света в электричество [1–10]. Наряду с традиционными солнечными элементами исследователи активно изучают жидкофазные фотоэлектрохимические ячейки, например элемент Гретцеля [3–6]. Перспективы использования подобных элементов определяются химическим составом рабочего электрода, в качестве которого обычно выступает диоксид титана [3, 4]. Полученные ячейки можно использовать только под действием ультрафиолетового излучения, в связи с чем поиск полупроводниковых материалов для фотоэлектрохимических ячеек, чувствительных к видимому свету, является актуальной задачей.

Интересной и слабо изученной на сегодняшний день стратегией является тестирование электрохимических свойств материалов, ранее показавших высокую активность в фотокаталитических процессах. Основная идея данной стратегии заключается в том, что для успешного осуществления фотокаталитических и фотогальванических процессов необходимо уменьшение скорости ре-

комбинации зарядов, для чего в фотокатализе и фотоэлектрохимии используют одинаковые подходы [5]. Ранее было показано [7], что твердые растворы сульфидов кадмия и цинка являются активными фотокатализаторами и способны генерировать электрический ток в фотоэлектрохимических ячейках под действием видимого излучения. Наибольшую активность продемонстрировал образец  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{стекло}$  (далее в тексте статьи обозначен как  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ ). Известно, что нанесение сокаталлизаторов на основе соединений переходных металлов позволяет повысить эффективность фотоэлектрохимической ячейки [8]. Другим способом улучшения эффективности ячейки является оптимизация состава электролита [10]. Целью данной работы является оптимизация функционирования фотоэлектрохимической ячейки на основе рабочего электрода  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$  за счет изменения химического состава рабочего электрода и состава электролита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов, фотоэлектродов и выполнения фотоэлектрохимических экспериментов использовали следующие реактивы:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (“Реахим”, х. ч.),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (98%, Acros Organics),  $\text{NiCl}_2$  (“Реахим”, ч.),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“Реахим”, ч.),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (“Реахим”, ч. д. а.),  $\text{NaOH}$  (“Реахим”, ч. д. а.),  $\text{Na}_2\text{S}$  (Sigma-Aldrich,

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

**Таблица 1.** Влияние химического состава фотоэлектрода на эффективность фотоэлектрохимической ячейки

Фотоэлектрод	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$\tau$ , мс	КПД, %
Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.044	3	0.02
0.1% Co(OH) <sub>2</sub> /Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.050	4	0.05
20% Zn(OH) <sub>2</sub> /Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.117	7	0.07
0.06% Ni(OH) <sub>2</sub> /Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.154	10	0.09
0.3% NiS/Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.174	13	0.11
0.1% CoS/Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.341	15	0.50
1% CuS/Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S/FTO	0.373	31	0.66

60%), NaCl (Sigma-Aldrich, 98%), сера ромбическая ("Реахим", ч.), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (96%), дистиллированная вода, стекла, покрытые FTO (пластины размером 2.5 × 2.5 см<sup>2</sup>, сопротивление 7 Ω/см<sup>2</sup>, Sigma-Aldrich).

Фотокатализатор Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S готовили по методу переосаждения сульфидов из смеси соответствующих гидроксидов [7]. Фотокатализаторы, модифицированные соединениями переходных металлов, синтезировали по методике, приведенной в работе [8]. Фотоэлектроды Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO, 0.1% Co(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO, 20% Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO, 0.06% Ni(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO, 0.3% NiS/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO, 0.1% CoS/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO, 1% CuS/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO готовили методом капельного нанесения суспензий предварительно синтезированных фотокатализаторов соответствующего состава [8].

Фотоэлектрохимические свойства образцов изучали в двухэлектродной ячейке [7]. В качестве рабочего электрода выступал исследуемый фотоэлектрод, в качестве противоиэлектрода – латунь с предварительно нанесенным слоем Cu<sub>2</sub>S [10]. В качестве электролита использовали раствор, полученный добавлением серы и хлорида натрия к раствору Na<sub>2</sub>S. Фотогальванические характеристики измеряли на потенциостате-гальваностате Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне напряжений от –0.8 до +0.8 В, скорость развертки потенциала составила 0.02 В/с. Измерения методом спектроскопии импеданса проводили в диапазоне частот 0.8–10<sup>5</sup> Гц с амплитудой 10 мВ при постоянном значении потенциала, равном 0.2 В. Из полученных данных определяли частоту, соответствующую максимальному сдвигу фазы, после чего рассчитывали время жизни электронов [7, 8] по формуле:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f}, \quad (1)$$

где  $\tau$  – время жизни электронов (с),  $f$  – частота, при которой наблюдается максимальный сдвиг

фазы (Гц). В качестве источника освещения использовали светодиод 450-LED (длина волны 450 нм, мощность диода 80 Вт, плотность потока света, падающего на фотоэлектрохимическую ячейку, 19.2 мВт/см<sup>2</sup>).

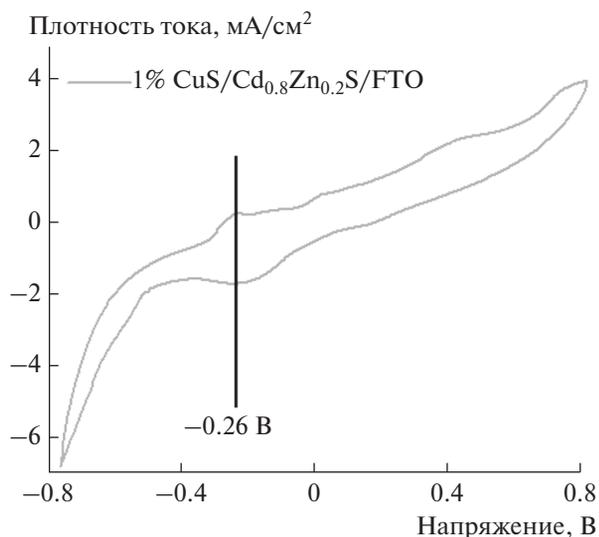
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Природа сокатализатора*

В ходе работы было рассмотрено влияние нанесения CuS, CoS, NiS, Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> на работу фотоэлектрохимической ячейки. Как показано в табл. 1, нанесение на поверхность фотоэлектрода соединений переходных металлов позволяет повысить плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$  и КПД ячейки. Фотогенерированные носители зарядов вступают во взаимодействие с сокатализаторами, вследствие этого увеличивается время жизни электронов  $\tau$ , рассчитанное из данных спектроскопии импеданса, и повышается КПД. Наибольшая эффективность была достигнута в присутствии электрода 1% CuS/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO. Возможно, это связано с превращениями между различными состояниями меди, о чем свидетельствует пик на кривой циклической вольтамперометрии около –0.26 В (см. рис. 1).

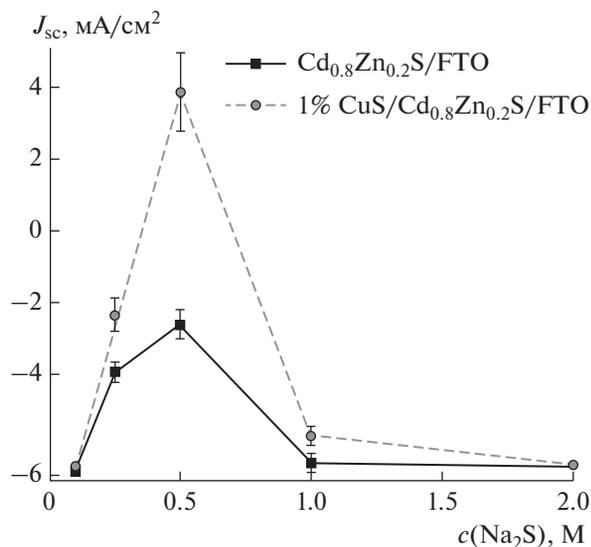
### *Оптимизация состава электролита*

Для оптимизации эффективности фотоэлектрохимической ячейки были получены зависимости плотности тока короткого замыкания от состава электролита. На рис. 2 показано, что при концентрации Na<sub>2</sub>S, равной 0.1 М, в ячейке достигаются значения  $J_{sc}$  менее 0.1 мА/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации Na<sub>2</sub>S до 0.5 М позволяет достичь максимального значения  $J_{sc}$  (3.60 мА/см<sup>2</sup> на фотоэлектроде 1% CuS/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S/FTO). Однако последующий рост концентрации Na<sub>2</sub>S приводит к снижению плотности тока короткого замыкания, регистрируемого в случае обоих фотоэлектро-



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма, снятая в ячейке с фотоэлектродом 1% CuS/Cd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>S/FTO. Состав электролита: 1 М Na<sub>2</sub>S, 1 М S, 0.1 М NaCl.

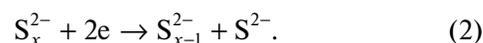
дов. Вероятно, изменение  $J_{sc}$  в этом случае напрямую связано с количеством Na<sub>2</sub>S, адсорбированным на поверхности электрода, и в дальнейшем способного принимать участие в химических превращениях. Зависимость степени заполнения поверхности от концентрации Na<sub>2</sub>S в условиях конкурентной адсорбции Na<sub>2</sub>S и Na<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, образующегося при приготовлении электролита, носит



**Рис. 2.** Зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида натрия. Состав электролита: 1 М S, 0.1 М NaCl.

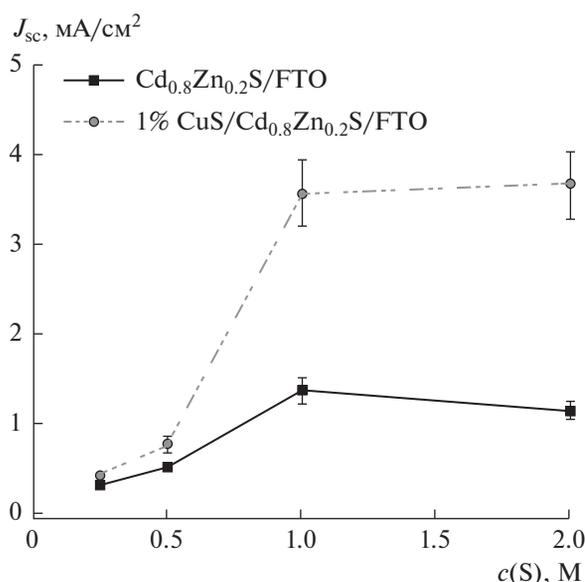
куполообразный характер, как и наблюдаемая зависимость  $J_{sc}$  от  $c(\text{Na}_2\text{S})$ .

На втором шаге было оптимизировано количество серы, добавляемое в электролит. На рис. 3 показано, что увеличение содержания серы в электролите приводит к улучшению работы фотоэлектрохимической ячейки, что согласуется с результатами, представленными в литературе ранее [10]. По-видимому, рост концентрации серы приводит к увеличению количества полисульфид-ионов, взаимодействующих с фотогенерированными электронами, что позволяет увеличить время жизни электронов и повысить плотность фототока в системе (см. уравнение (2)). Оптимальная концентрация серы составила 2 М.

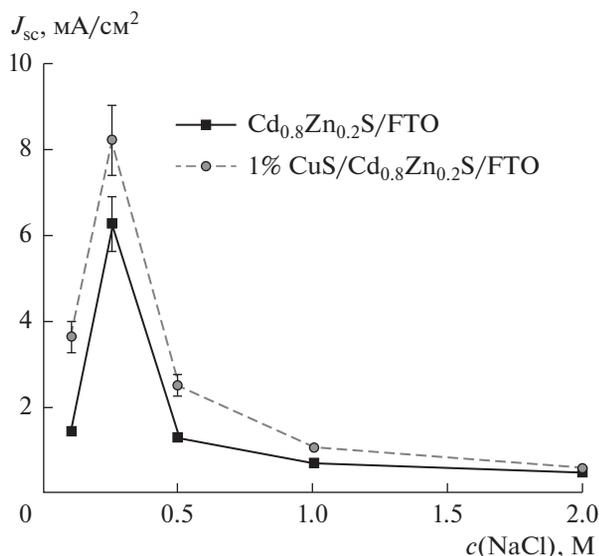


Далее было изучено влияние хлорида натрия на эффективность работы ячейки. Удивительно, что зависимость  $J_{sc}$  от концентрации NaCl проходит через максимум (см. рис. 4). Возможно, снижение плотности тока связано с уменьшением адсорбции сульфида натрия, возникающего вследствие падения степени диссоциации сульфида и полисульфида натрия. Можно предположить, что в результате уменьшится скорость взаимных превращений между сульфидом и полисульфидом натрия, позволяющая повысить время жизни носителей зарядов и эффективность фотоэлектрохимической ячейки.

Таким образом, в ходе работы были получены оптимальные условия функционирования фотоэлектрохимической ячейки: фотоэлектрод 1%



**Рис. 3.** Зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации серы. Состав электролита: 1 М Na<sub>2</sub>S, 0.1 М NaCl.



**Рис. 4.** Зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации хлорида натрия. Состав электролита: 0.5 М  $Na_2S$ , 2 М S.

$CuS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO$ , 0.5 М  $Na_2S$ , 2 М S, 0.25 М NaCl, противоэлектрод  $Cu_2S$ /латунь.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено влияние нанесения CuS, CoS, NiS, Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> на поверхность фотоэлектрода  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO$  на эффективность фотоэлектрохимической ячейки. Наиболее высокие значения целевых характеристик были получены при нанесении сульфида меди. Был оптимизирован состав электролита для проведения фотоэлектрохимических экспериментов. Плотность тока короткого замыкания в оптимальных условиях составила 8.25 мА/см<sup>2</sup>, коэффициент полезного действия ячейки равен 10.7%.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zamani, M., Kordrostami, Z., and Hamed, S., Efficient inclined core-shell nanowire solar cells, *Optik*, 2021, vol. 248, p. 167974:1.
- Воронцов, А.В., Козлова, Е.А., Бесов, А.С., Козлов, Д.В., Киселев, С.А., Сафатов, А.С. Фотокатализ: преобразование энергии света для окисления, дезинфекции и разложения воды. *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 224. № 6. С. 829.
- Santos, F., Hora, C., Bernardo, G., Ivanou, D., and Mendes, A., Efficient monolithic dye sensitized solar cells with eco-friendly silica-titania spacer layers, *Sol. Energy*, 2019, vol. 183, p. 419.
- Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T., and Gomez, R., The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes, *Chemphyschem*, 2012, vol. 13, p. 2824.
- Крюков, А.И., Строюк, А.Л., Кучмий, С.Я., Походенко, В.Д. *Нанопотокатализ*, К.: Академперіодика, 2013. 618 с.
- Bhojanaa, K.V. and Pandikumar, A., Contribution of interconnection in barium stannate with titania for enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, vol. 267, p. 124658:1.
- Markovskaya, D.V., Zhurenok, A.V., Cherepanova, S.V., and Kozlova, E.A., Solid solutions of CdS and ZnS: Comparing photocatalytic activity and photocurrent generation, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, vol. 4, p. 100076:1.
- Markovskaya, D.V., Gribov, E.N., Kozlova, E.A., Kozlov, D.V., and Parmon, V.N., Modification of sulfide-based photocatalyst with zinc- and nickel-containing compounds: correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters, *Renew. Energy*, 2020, vol. 151, p. 286.
- Kamaja, C.K., Devarapalli, R.R., Dave, Y., Debgupta, J., and Shelke, M.V., Synthesis of novel  $Cu_2S$  nanohusks as high performance counter electrode for CdS/CdSe sensitized solar cell, *J. Power Sources*, 2016, vol. 315, p. 277.
- Lee, Y.L. and Chang, C.H., Efficient polysulphide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 584.

УДК 541.136+546.34+544.463

## ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ<sup>1</sup>

© 2022 г. Н. В. Косова<sup>а</sup>, \*, К. В. Мищенко<sup>а</sup>, О. А. Подгорнова<sup>а</sup>, Д. О. Семькина<sup>а</sup>, А. А. Шиндров<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия

\*e-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2021 г.

После доработки 13.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

В настоящей работе исследовано влияние состава литий-избыточных оксидов *d*-металлов с разупорядоченной структурой каменной соли, образующихся в системах  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y^{4+}\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y^{5+}\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ , на природу окислительно-восстановительных пар. Указанные образцы получены механохимически стимулированным твердофазным синтезом с температурой отжига 950°C. Кристаллическая структура, морфология и электрохимические свойства изучены с применением рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и гальваностатического циклирования. Установлено, что размеры частиц образцов  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  составляют 1–5 и 0.5–3 мкм соответственно. При последующем измельчении с углеродом размеры частиц уменьшаются до 0.3–0.5 мкм. На зарядно-разрядных кривых циклирования образцов наблюдается два плато в области напряжений 3.5–3.7 и 4.0–4.4 В, отнесенные к многоэлектронному процессу с участием двух редокс-пар  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$ . Показано, что для составов  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  основной вклад в разрядную емкость вносит редокс-пара  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , в то время как для  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  реализуется работа обеих пар:  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$ .

**Ключевые слова:** литий-ионные аккумуляторы, DRX-оксиды, разупорядоченная структура каменной соли, многоэлектронные редокс-процессы

DOI: 10.31857/S0424857022070088

### ВВЕДЕНИЕ

Почти все известные катоды для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой плотностью энергии имеют хорошо упорядоченную кристаллическую структуру, в которой ионы лития и *d*-металлов занимают собственные структурные позиции и разделяются на соответствующие подрешетки. К ним относится  $\text{LiCoO}_2$ , который имеет слоистую структуру типа структуры каменной соли и 2D-каналы для диффузии ионов Li [1];  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели и 3D-диффузионными каналами [2];  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина и 1D-диффузионными каналами [3]. Материалы с разупорядоченной структурой ранее не рассматривались как кандидаты для катодов ЛИА из-за отсутствия диффузионных каналов, а также из-за метастабильной природы многих разупорядоченных фаз.

В последние годы повышенный интерес вызывает новый класс литий-избыточных катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock salt, DRX) состава  $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$ , в которой ионы Li и переходного металла (transition metal, TM) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия Li происходит путем перехода от одного октаэдра к другому октаэдру через промежуточную тетрапустоту (O–T–O диффузия) [4]. Для поддержания макроскопической миграции ионов Li диффузионные каналы O–M должны образовывать перколяционную сеть. Необходимым условием транспорта Li в DRX является превышение содержания Li над M не менее чем на 10% (порог перколяции) [4]. Показано, что при повышении содержания Li до 1.22 на формульную единицу (ф. ед.) становится возможным извлечение 1Li, несмотря на катионное разупорядочение. Ионы TM, у которых электронная конфигурация валентного уровня может быть записана как  $d^0$ , такие как  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ , повышают структурную устойчивость DRX-окси-

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

**Таблица 1.** Участие анионной редокс-пары  $O^{2-}/O^-$  в процессах циклирования соединений  $Li_y(M_1M_2)_{2-y}O_2$  со структурой DRX

$M_1$	$Ti^{4+}$	$Zr^{4+}$	$Nb^{5+}$	$Mo^{6+}$	$V^{5+}$
$M_2$					
$Mn^{3+}$	Обратимо	Потеря $O_2$ на первом цикле	Обратимо	—	Потеря $O_2$ на первом цикле
$V^{3+}$	Не работает	—	Не работает	—	—
$Fe^{3+}$	Потеря $O_2$ на первом цикле	—	Потеря $O_2$ на первом цикле	Потеря $O_2$ на первом цикле	—
$Ni^{2+}$	Потеря $O_2$ на первом цикле	—	Обратимо	Обратимо	—

дов, в то время как остальные ТМ-ионы являются электрохимически активными и увеличивают электропроводность [5]. Комбинирование ионов ТМ с высокозарядными  $d^0$ -ионами способствует обогащению DRX ионами Li и, соответственно, повышению их удельной емкости.

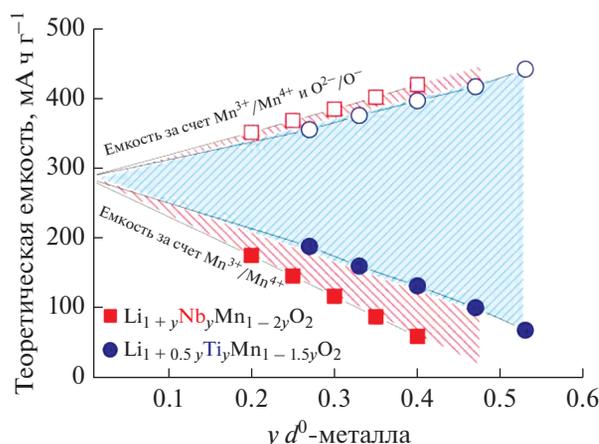
Преимуществом DRX перед классическими упорядоченными катодными материалами является их высокая обратимая емкость (более 300 мА ч/г при повышенных температурах), которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием катионной  $TM^{(n+1)^+}/TM^{n+}$  ( $TM = Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Mo^{3+}$  и др.) и анионной  $O^{2-}/O^-$  редокс-пар. Обогащение ионами лития приводит к менее ковалентному характеру связи ионов  $O^{2-}$ , что способствует их более легкому окислению при циклировании, чем в случае простых оксидов [6].

Исходя из теоретических и экспериментальных данных, представленных в литературе [4, 7–11], практически для всех DRX процесс циклирования протекает с участием кислородной редокс-пары  $O^{2-}/O^-$ . Однако не для всех соединений процесс является обратимым (табл. 1).

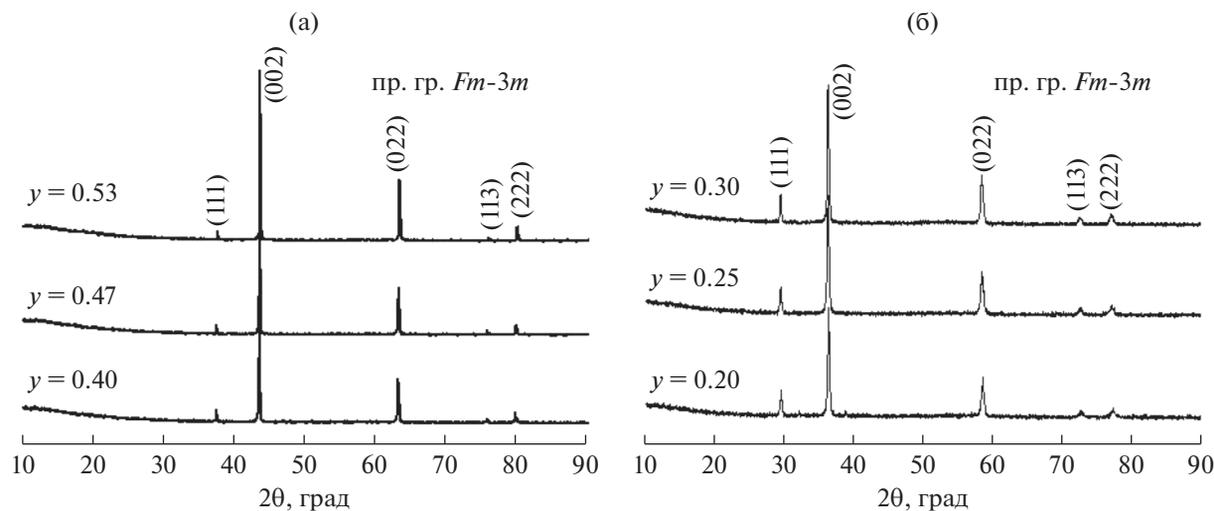
Для соединений, содержащих ионы  $V^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}$ , характерно выделение кислорода из решетки в процессе циклирования, что, в свою очередь, приводит к постепенному разрушению материала. Особое внимание привлекают составы, в которых в качестве  $d^0$ -ионов используют  $Ti^{4+}$  и  $Nb^{5+}$ , а в качестве электрохимически активного иона —  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ), поскольку считается, что в этом случае в области более высоких напряжений реализуется также активность второй редокс-пары  $O^{2-}/O^-$ . Это дает возможность повысить рабочее напряжение и емкость катодного материала. Основным требованием для обеспечения перколяции лития в структуре DRX-оксидов является его избыточность (не менее 10%), при этом отношение Li/TM в октаэдре кислорода должно быть равно или больше 2 [4–6]. Исходя из анализа литературных

данных [5, 11], представленных на рис. 1 в виде зависимостей теоретической емкости от состава DRX, для рассматриваемых в работе оксидов  $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$  и  $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$  были выбраны составы с  $y = 0.40, 0.47, 0.53$  и  $y = 0.20, 0.25, 0.30$  соответственно. Использование  $Nb^{5+}$  в качестве  $d^0$ -металла, имеющего более высокий заряд по сравнению с  $Ti^{4+}$ , позволяет достигнуть большего избытка лития в DRX при сохранении довольно высокого содержания Mn. За счет этого появляется возможность увеличить емкость, приходящуюся как на пару  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , так и на кислородную редокс-пару.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование условий синтеза, кристаллической структуры, морфологии, электрохимических свойств и протекающих редокс-процессов в DRX-оксидах  $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$  и  $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ .



**Рис. 1.** Зависимости теоретической емкости за счет катионной и анионной редокс пар от содержания  $d^0$ -металла ( $y$ ) в DRX-оксидах  $Li_{1+0.5y}Ti_y^{4+}Mn_{1-1.5y}O_2$  и  $Li_{1+y}Nb_y^{5+}Mn_{1-2y}O_2$ . Точками обозначены выбранные составы.



**Рис. 2.** Рентгенограммы синтезированных  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  ( $y = 0.40, 0.47, 0.53$ ) (а) и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $y = 0.20, 0.25, 0.30$ ) (б).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы составов  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  ( $y = 0.40, 0.47, 0.53$ ) и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $y = 0.20, 0.25, 0.30$ ) были получены из смеси оксидов  $\text{Li}_2\text{O}$  (97%, Sigma-Aldrich),  $\text{TiO}_2$  (анатаз, 99.8%, Sigma-Aldrich),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.5%, Реахим) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (98%, Alfa Aesar). Синтез катодных материалов осуществляли механохимически стимулированным твердофазным способом. Предварительную механохимическую активацию (МА) проводили в планетарной мельнице АГО-2 (600 об/мин) в стальных барабанах со стальными шарами в течение 5 мин. Массовое соотношение порошка к шарам составляло 1 : 40. Отжиг активированных смесей осуществляли в токе аргона при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Композиционные материалы с углеродом были получены путем механической обработки синтезированных оксидов с углеродом в тех же условиях в течение 2.5 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5445 \text{ \AA}$ ). Уточнение параметров решетки проводили методом Ритвельда с использованием пакетов программного обеспечения GSAS и TOPAS. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония).

Для электрохимического тестирования готовили катодные смеси, состоящие из 75 мас. % активной составляющей, 20 мас. % проводящего углерода Super P и 5 мас. % связующего PVDF/NMP. Рабочие электроды получали путем нанесения суспензии на алюминиевую фольгу, высушивания при

$90^\circ\text{C}$  в вакууме и прокатки. Плотность приготовленных образцов составляла  $2\text{--}3 \text{ мг/см}^2$ , диаметр электрода 10 мм. В качестве анода использовали литиевую фольгу, в качестве электролита – раствор 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1) (Alfa Aesar, 99%), а в качестве сепаратора – стекловолоконный фильтр Grade GF/C, Whatman. Электрохимические ячейки собирали в аргоновом боксе VBOX-SS 950, Vilitек, Россия. Циклирование образцов проводили на установке Biologic BCS 805 в гальваностатическом режиме при комнатной температуре и скорости C/40.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгенограммы продуктов реакции  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  ( $y = 0.40, 0.47, 0.53$ ) и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $y = 0.20, 0.25, 0.30$ ). На всех рентгенограммах наблюдаются рефлексы, относящиеся к хорошо окристаллизованным кубическим фазам с пр. гр.  $Fm\text{-}3m$ .

В табл. 2 представлены значения параметров решеток, уточненные методом Ритвельда. Параметры элементарной ячейки соответствуют литературным данным для титансодержащих [7, 11] и ниобийсодержащих составов [12, 13]. Как следует из таблицы, параметр решетки для Ti-содержащих оксидов уменьшается с увеличением в образце  $y$ , т.е. с увеличением Ti и Li и уменьшением Mn. Несмотря на то, что ионный радиус  $r\text{Li}^+ = 0.76 \text{ \AA}$  больше, чем  $r\text{Ti}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ , атомная доля последнего увеличивается быстрее с увеличением  $y$ , что и приводит к уменьшению параметра решетки. Напротив, для Nb-содержащих образцов с большим ионным радиусом  $r\text{Nb}^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$  изме-

нение объема решетки не столь заметно при одинаковом изменении атомной доли  $d^0$ .

Средние значения размеров ОКР, определенные из данных РФА с использованием формулы Шеррера с лоренцевой компонентой уширения рефлексов, намного больше для семейства Ti-замещенных DRX-оксидов и лежат в диапазоне 109–146 нм по сравнению с Nb-замещенными, для которых ОКР составляет 29–57 нм (табл. 2).

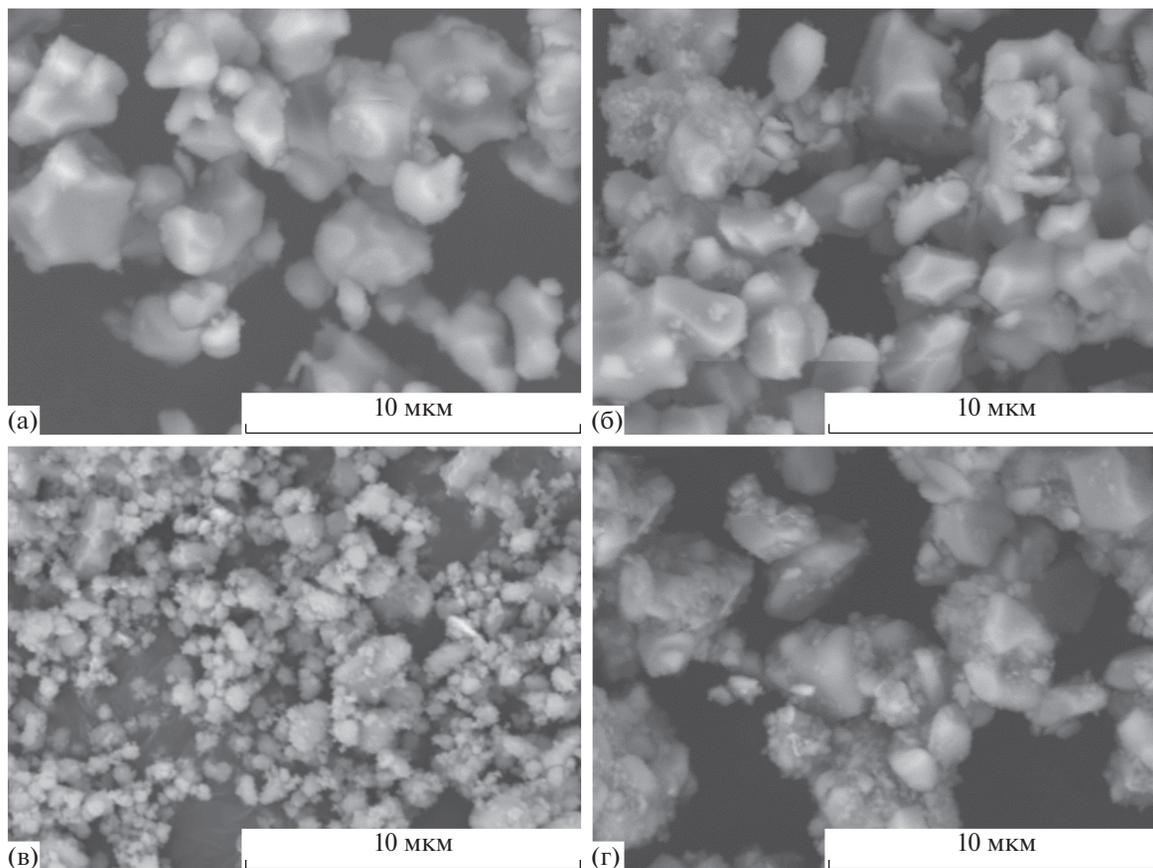
Согласно СЭМ, конечные продукты имеют частицы микронных размеров неправильной формы (рис. 3а, 3б). Для Ti-содержащего DRX-оксида с  $y = 0.40$  средний размер первичных частиц составляет 1–5 мкм, тогда как размер частиц Nb-содержащего оксида с аналогичным содержанием Mn ( $y = 0.30$ ) равен 0.5–3.0 мкм. Данные СЭМ согласуются с данными расчетов размеров ОКР.

С целью снижения размеров частиц и увеличения электронной проводимости синтезированные катодные материалы подвергали МА с 5 мас. % углерода в течение 2.5 мин. На микрофотографиях СЭМ Ti- и Nb-содержащих образцов, механически активированных с углеродом, наблюдается заметное уменьшение размера частиц. Так, для

**Таблица 2.** Уточненные параметры решетки исследуемых образцов Ti- и Nb-содержащих DRX-оксидов и средние значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР)

$y$	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_{\text{wp}}$	$\chi^2$	ОКР, нм
$\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$					
0.40	4.170(2)	72.5(2)	4.8	1.12	109
0.47	4.167(1)	72.4(1)	5.1	1.10	131
0.53	4.162(1)	72.1(1)	5.7	1.13	146
$\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$					
0.20	4.202(2)	74.2(1)	4.4	1.20	30
0.25	4.203(2)	74.2(1)	3.9	1.06	29
0.30	4.203(2)	74.3(1)	4.3	1.09	57

композиата  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  с углеродом размер первичных частиц составляет 0.2–0.5 мкм, в то время как размер вторичных частиц (агломератов) равен 3 мкм (рис. 3в). При измельчении  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  с углеродом размер первичных частиц составляет 0.2–0.5 мкм, а вторичных частиц 3–8 мкм. Наблюдаемое изменение размеров



**Рис. 3.** Микрофотографии СЭМ исходных образцов  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  (а, в) и  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  (б, г) до (а, б) и после их МА с углеродом (в, г).

**Таблица 3.** Значения теоретической и практической емкости ( $Q$ ) для Ti- и Nb-содержащих DRX-оксидов с участием двух редокс-пар  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и  $O^{2-}/O^-$ 

$y$	Состав	$Q_{\text{теор}}(Mn^{3+}/Mn^{4+})$	$Q_{\text{теор}}(O^{2-}/O^-)$	$Q_{\text{теор. общ}}$	$Q_{\text{практ}}^*$
0.40	$Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$	132	263	395	156
0.47	$Li_{1.23}Ti_{0.47}Mn_{0.3}O_2$	101	314	415	110
0.53	$Li_{1.27}Ti_{0.53}Mn_{0.2}O_2$	69	371	440	105
0.20	$Li_{1.2}Nb_{0.2}Mn_{0.6}O_2$	175	175	350	150
0.25	$Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.5}O_2$	146	221	367	189
0.30	$Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$	117	266	383	186

\* Практическая разрядная емкость на первом цикле.

частиц подтверждается результатами расчета размеров ОКР.

Электрохимическое поведение Ti- и Nb-содержащих образцов изучали методом гальваностатического циклирования со скоростью  $C/40$  в диапазоне напряжений 1.5–4.8 В при комнатной температуре. Из литературы известно, что  $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$  и  $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$  обладают высокой теоретической емкостью  $Q$ , поскольку способны извлекать более одного иона лития на ф.ед. при участии двух редокс-пар  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и  $O^{2-}/O^-$  [4, 7, 13]. В табл. 3 приведены значения теоретической и практической разрядной емкости первого цикла для всех синтезированных составов. Видно, что практические значения разрядной емкости для всех составов превышают теоретические значения, рассчитанные исходя из количества электрохимически активного ТМ ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) на ф. ед. Это указывает на то, что при повышении напряжения до 4.8 В в процесс начинает включаться и анионная подрешетка. Так, для Ti-содержащих оксидов с  $y = 0.40, 0.47, 0.53$  разрядная емкость составляет 39, 26, 24% от теоретической при условии участия двух редокс-пар и интеркаляции всех ионов лития, а для Nb-содержащих оксидов с  $y = 0.20, 0.25, 0.30$  составляет 42, 51, 49% соответственно.

Стоит отметить, что оксиды с разупорядоченной структурой каменной соли и электрохимически неактивными  $d^0$ -ионами характеризуются небольшим изменением объема элементарной ячейки при заряде–разряде, что положительно сказывается на устойчивости катода при циклировании вследствие отсутствия механических напряжений. Несмотря на отсутствие в структуре исследуемых материалов диффузионных каналов, транспорт ионов лития реализуется за счет образования перколяционной сети, что способствует протеканию обратимой интеркаляции даже при комнатной температуре. На рис. 4 приведены зарядно-разрядные кривые первых двух циклов для образцов  $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$  ( $y =$

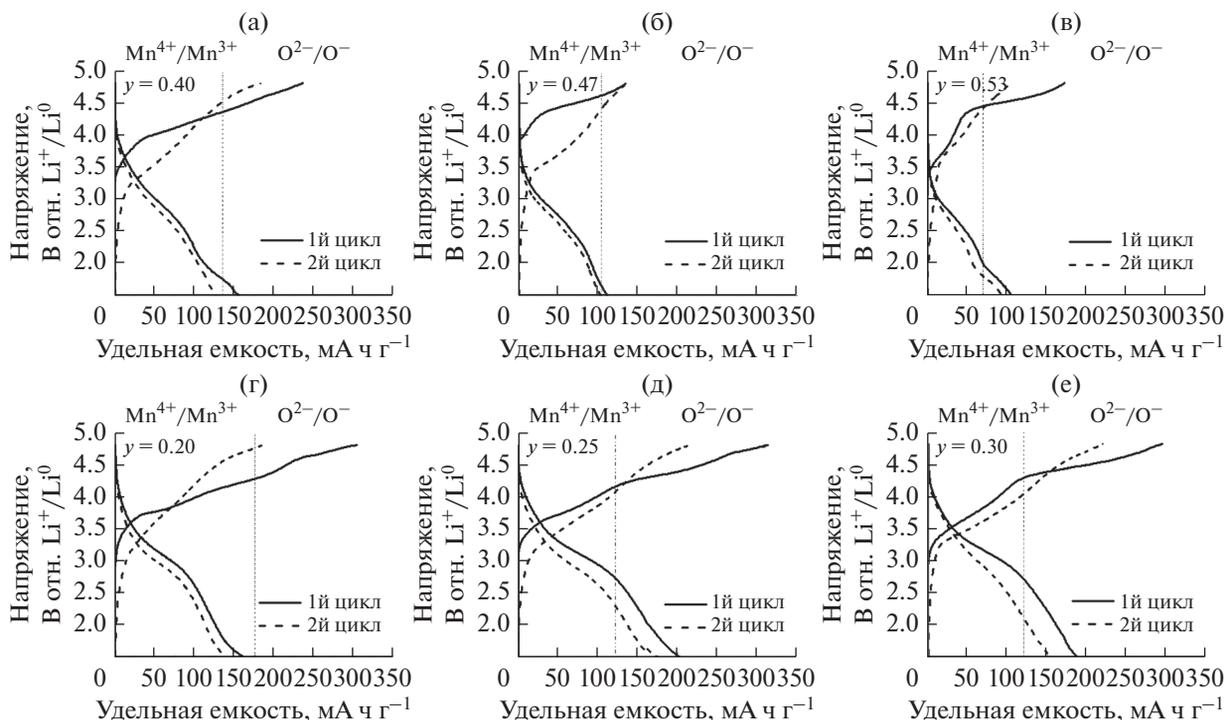
$= 0.40, 0.47, 0.53$ ) и  $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$  ( $y = 0.20, 0.25, 0.30$ ).

Согласно анализу данных по циклированию  $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$  ( $y = 0.40, 0.47, 0.53$ ) и  $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$  ( $y = 0.20, 0.25, 0.30$ ), уменьшение разрядной емкости пропорционально уменьшению содержания Mn в структуре  $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ , в то время как для  $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$  такой тенденции не наблюдается.

Анализируя данные циклирования для образцов с одинаковым содержанием марганца в составе DRX-оксидов ( $y(Ti) = 0.40$  и  $y(Nb) = 0.30$ ), видно, что после второго разряда, значение удельной емкости для титансодержащего образца равно  $126 \text{ мА ч г}^{-1}$ , что не превышает значение теоретической емкости за счет редокс-пары  $Mn^{3+}/Mn^{4+} - 132 \text{ мА ч г}^{-1}$ , в то время как для ниобийсодержащего образца разрядная емкость, равная  $150 \text{ мА ч г}^{-1}$ , больше теоретической емкости за счет редокс-пары  $Mn^{3+}/Mn^{4+} - 117 \text{ мА ч г}^{-1}$  (рис. 4, табл. 3), что указывает на дополнительный вклад  $O^{2-}/O^-$  пары в разрядную емкость.

Таким образом, вклад анионной редокс-пары для титансодержащих составов менее выражен, чем для ниобийсодержащих, и становится заметным только для состава  $y(Ti) = 0.53$ , где содержание марганца крайне мало (рис. 4в). Ожидается, что наблюдаемые эффекты будут более заметными с повышением температуры циклирования.

На основании теоретических расчетов [14] было показано, что в DRX-оксидах доступность окислительно-восстановительной реакции с участием ионов кислорода связана с его локальным окружением. В первой координационной сфере кислорода, находящегося в литий избыточном окружении, присутствуют связи Li–O–Li. В такой конфигурации гибридизация  $2p$ -орбиталей кислорода и  $2s$ -орбиталей лития не происходит. Электроны кислорода остаются подвижными и способны участвовать в редокс-процессах, внося вклад в практическую емкость катода [14]. При условии одинаковой мольной доли Mn на ф. ед. в



**Рис. 4.** Зарядно-разрядные кривые образцов  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  ( $y = 0.40, 0.47, 0.53$ ) (а–в) и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $y = 0.20, 0.25, 0.30$ ) (г–е) DRX-оксидов для первых двух циклов. Вертикальной пунктирной линией обозначено значение  $Q_{\text{теор}}$  ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ).

изученных DRX-оксидах с  $y(\text{Ti}) = 0.40$  и  $y(\text{Nb}) = 0.30$ , общее содержание Li в случае ниобийсодержащего оксида значительно больше, что приводит к увеличению количества связей Li–O–Li, а следовательно, более выраженному вкладу анионной редокс-пары в их удельную емкость.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен синтез и сравнительное исследование структуры и электрохимических свойств нового семейства оксидов с разупорядоченной структурой каменной соли, содержащих  $\text{Mn}^{3+}$  в качестве электрохимически активного катиона и высокозарядные  $d^0$ -ионы  $\text{Ti}^{4+}$  или  $\text{Nb}^{5+}$ , стабилизирующие структуру. Изучено влияние состава DRX на параметр решетки и размеры частиц. Методом механической обработки с углеродом получены углеродсодержащие композиционные материалы. Циклирование полученных образцов при комнатной температуре указывает на участие двух окислительно-восстановительных пар:  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  при 3.6–3.7 В и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  при 4.15–4.46 В. Показано, что для составов  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  основной вклад в разрядную емкость осуществляется за счет работы редокс-пары  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , в то время как для  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  заметно реализуется работа обеих пар:  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и

$\text{O}^{2-}/\text{O}^-$ . Причиной может являться более высокая концентрация в ниобийсодержащих оксидах связей Li–O–Li, необходимых для активации анионной редокс-пары.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20064.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough, J.B. and Park, K.S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 1167.
2. Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H., and Zhou, H., Synthesis of single crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires for a lithium ion battery with high power density, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9(3), p. 1045.
3. Huang, H., Yin, S.C., and Nazar, L.F., Approaching Theoretical Capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at Room Temperature at High Rates, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4(10), p. A170.

4. Lee, J., Urban, A., Li, X., Dong, S., Hautier, G., and Ceder, G., Unlicking the potential of cation disordered oxides for rechargeable lithium batteries, *Science*, 2014, vol. 343, p. 519.
5. Yabuuchi, N., Nakayama, M., Takeuchi, M., Komaba, S., Hashimoto, Y., Mukai, T., Shiiba, H., Sato, K., Kobayashi, Y., Nakao, A., Yonemura, M., Yamanaka, K., Mitsuhashi, K., and Ohta, T., Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries, *Nature Commun.*, 2016, vol. 7, p. 13814.
6. Yabuuchi, N., Material Design Concept of Lithium-Excess Electrode Materials with Rocksalt-Related Structures for Rechargeable Non-Aqueous Batteries, *Chem. Rec.*, 2019, vol. 19, p. 690.
7. Geng, F., Hu, B., Li, C., Zhao, C., Lafon, O., Trébosc, J., Amoureux, J.P., Shen M., and Hu, B., Anionic redox reactions and structural degradation in a cation-disordered rock-salt  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  cathode material revealed by solid-state NMR and EPR, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8(32), p. 16515.
8. Lin, H., Moreno, B., Kucuk, K., Zhang, S., Aryal, S., Li, Z., Segre, C.U., Rodriguez, J., Puthusseri, D., Cai, L., Jiao, X., and Pol, V.G., Fundamental understanding of high-capacity lithium-excess cathodes with disordered rock salt structure, *J. Mater. Sci. Tech.*, 2021, vol. 74, p. 60.
9. Wang, R., Huang, B., Qu, Z., Gong, Y., He, B., and Wang, H., Research on the kinetic properties of the cation disordered rock-salt Li-excess  $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  material, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 339, p. 114999.
10. Fan, X., Qin, Q., Liu, D., Dou, A., Su, M., Liu, Y., and Pan, J., Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -based cation-disordered rock-salt cathode materials for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 797, p. 961.
11. Kobayashi, Y., Sawamura, M., Kondo, S., Harada, M., Noda, Y., Nakayama, M., Kobayakawa, S., Zhao, W., Nakao, A., and Yasui, A., Activation and stabilization mechanisms of anionic redox for Li storage applications: Joint experimental and theoretical study on  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ - $\text{LiMnO}_2$  binary system, *Mater. Today*, 2020, vol. 37, p. 43.
12. Yabuuchi, N., Takeuchi, M., Nakayama, M., Shiiba, H., Ogawa, M., Nakayama, K., Ohta, T., Endo, D., Ozaki, T., Inamasu, T., Sato, K., and Komaba, S., High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -based system with cation-disordered rocksalt structure, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, vol. 112(25), p. 7650.
13. Chen, D., Kan, W.H., and Chen, G., Understanding performance degradation in cation-disordered rock-salt oxide cathodes, *Adv. Energy Mater.*, 2019, vol. 9, p. 1901255.
14. Seo, D.H., Lee, J., Urban, A., Malik, R., Kang, S., and Ceder, G., The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials, *Nature Chem.*, 2016, vol. 8(7), p. 692.

УДК 541.8+544.6

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МИКРОТРУБЧАТЫХ ВОДОРОД-СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН<sup>1</sup>

© 2022 г. Е. В. Шубникова<sup>а</sup>, \*, И. А. Мальбахова<sup>а</sup>, А. С. Багишев<sup>а</sup>,  
Е. Ю. Лапушкина<sup>а</sup>, А. П. Немудрый<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: artimonovalena@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

В представленной статье основное внимание акцентируется на создании и изучении свойств материалов для микротрубчатых (МТ) водород-селективных мембран. В ходе работы были изготовлены МТ-подложки на основе композитов состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ; проведены исследования структуры и морфологии МТ-подложек до и после восстановления с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); подобраны оптимальные параметры восстановления. Проведены исследования плотности МТ-подложек, а также исследования микротвердости МТ-подложек на основе Ni–YSZ. Впервые с помощью метода погружения (dip-coating) был получен газоплотный никелевый слой на поверхности МТ-подложки.

**Ключевые слова:** водород-селективные мембраны, низкотемпературные топливные элементы, водородная энергетика, никелевые мембраны, микротрубчатые мембраны

**DOI:** 10.31857/S042485702207012X

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных проблем современности является экология; загрязнение окружающей среды, вызванное растущим с каждым годом количеством выбросов от сжигания углеводородного топлива, в том числе транспортными средствами с двигателем внутреннего сгорания [1]. Одним из перспективных направлений в этом отношении является перевод транспорта на водородно-кислородные топливные элементы, которые эффективно преобразуют химическую энергию водорода в электрическую, выделяя при этом в атмосферу только пары воды. На сегодня наиболее перспективными для транспорта являются топливные элементы с протон-обменной мембраной (Proton Exchange Membrane fuel cell, PEMFC) [2]. Однако для их применения необходимо использование ультрачистого водорода, поскольку даже небольшие количества СО (на уровне нескольких ppm) в водороде, как правило получаемого путем риформинга углеводородов, отравляют электрокатализаторы и снижают эффективность топливного элемента. Решением данной проблемы мо-

жет стать производство ультрачистого водорода с использованием водород-селективных мембран.

Наиболее перспективным и широко исследуемым типом водород-селективных мембран являются плотные металлические мембраны на основе Pd, Pt, Pd–Ag. Основным преимуществом металлических мембран является возможность получать водород чрезвычайно высокой чистоты, который впоследствии напрямую можно использовать в энергетических приложениях [3]. Однако существует ряд существенных недостатков палладиевых мембран. Например, Pd-мембраны чрезмерно дороги для крупномасштабных применений. Кроме того, палладий чувствителен к поверхностному загрязнению примесями (например, H<sub>2</sub>S, CO, Cl<sub>2</sub>), которые ограничивают его каталитическое действие и вступают в конкурентную адсорбцию с водородом, снижая его поток и, следовательно, проницаемость [4, 5]. Для уменьшения стоимости мембран на основе палладия создаются ассиметричные конструкции, состоящие из тонкой пленки (толщиной несколько микрон) палладия и несущей пористой структуры, как правило, состоящей из керамики (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и др.). Однако данный тип мембран имеет ограниченный срок службы ввиду высокой степени охрупчивания. Помимо этого, полученные мембраны обладают ограниченной температур-

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

**Таблица 1.** Параметры восстановления МТ-подложек

Образец	Температура, °С	Время выдержки, ч	$J$ (H <sub>2</sub> /Ar), мл/мин
NiO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (подложка)	600–900	1–2	50–100
NiO–YSZ (подложка)	600–900	1–2	50–100
NiO–YSZ с Ni на поверхности	600	2	50
NiO–YSZ с Ni на поверхности	1100	2	100

ной стабильностью: они могут использоваться в процессах с рабочими температурами 300–600°C, однако стабильность снижается с повышением температуры. Таким образом, высокая стоимость и ограниченная доступность палладия сформировали направление исследований, связанное с изучением альтернативных материалов и новых технологических подходов создания мембран для получения ультрачистого водорода. Одной из возможных замен могут являться микротрубчатые (МТ) (“hollow fibers” в англоязычной литературе) мембраны с газоплотным никелевым слоем [6]. Микроструктура МТ-мембраны состоит из тонкого газоплотного слоя, который расположен между пористыми слоями. Это обеспечивает механическую стабильность мембраны, а развитые поверхности пористых слоев и малая толщина газоплотного слоя могут приводить к значительному увеличению водородных потоков. Такие мембраны могут оказаться эффективны при получении водорода высокой чистоты с помощью мембранных реакторов, стоимость которых существенно ниже палладиевых [6]. Тем не менее, одной из основных проблем в данной области является создание МТ-подложек с оптимальной пористостью, при этом обладающих механической прочностью. Для этого необходимы эксперименты по выбору материалов, подбору температур спекания и технологических параметров синтеза, условий восстановления и т.д. Другая проблема заключается в получении газоплотного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка материалов для МТ-мембран с селективным никелевым слоем на поверхности. В данной работе были изготовлены МТ-подложки на основе композитов NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ; проведено изучение их структурных и морфологических характеристик до и после восстановления. В работе впервые были проведены эксперименты по получению газоплотного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки с помощью метода погружения (dip-coating).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композитов были использованы оксиды состава NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ, предва-

рительно измельченные в АГО-2 (ускорение 40 g) в течение 4 мин.

Композиты состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ были получены путем смешения оксидов в массовых соотношениях 60 : 40, соответственно, в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 40 с в этиловом спирте из расчета 1 мл спирта на 1 г конечного продукта.

МТ-подложки состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ получали с помощью метода фазовой инверсии с последующим программируемым спеканием [7]. Для приготовления пасты смешивали смесь порошка (композит), растворителя (ДМСО) и связующего (ацетил-целлюлоза) в массовом соотношении 10 : 4 : 1 соответственно, а затем диспергировали с помощью вакуумного диссольтера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) со скоростью 1500 об/мин в течение 1 ч с дальнейшей дегазацией при 300 об/мин в течение 1 ч. Полученную пасту выдавливали через фильеру в емкость с водой, воздушный зазор составлял 0.5 см. Полученные МТ-подложки выдерживали в дистиллированной воде для удаления остатков растворителя, после высушивали при 120°C в течение 1 ч. После сушки МТ-подложки спекали в печи в воздушной атмосфере при  $T = 1450^\circ\text{C}$  в течение 4 ч с температурной полкой на 350°C длительностью 1 ч для выгорания остаточного органического связующего; скорость нагрева и охлаждения  $V_n = 250^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Для восстановления МТ-подложек использовалось программируемое спекание при температурах 600–1100°C со скоростью нагрева 350–400°C/ч и скоростью охлаждения 350–400°C/ч в атмосфере H<sub>2</sub>/Ar. Параметры восстановления приведены в табл. 1.

С помощью метода погружения (dip-coating) на поверхность МТ-подложек состава NiO–YSZ наносили слои металлического Ni (размер частиц 60–70 нм). Скорости погружения и вытягивания составляли 100 и 150 мм/мин соответственно. Пасты для нанесения методом dip-coating были приготовлены согласно методике, представленной в работе [8]. Для приготовления никелевой пасты поливинилбутираль (PVB) и дибутилфосфат (DBF) растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу с мелющими телами (диаметр 1.2 мм). Затем добавляли порошок Ni и диспергировали при скорости вращения ротора

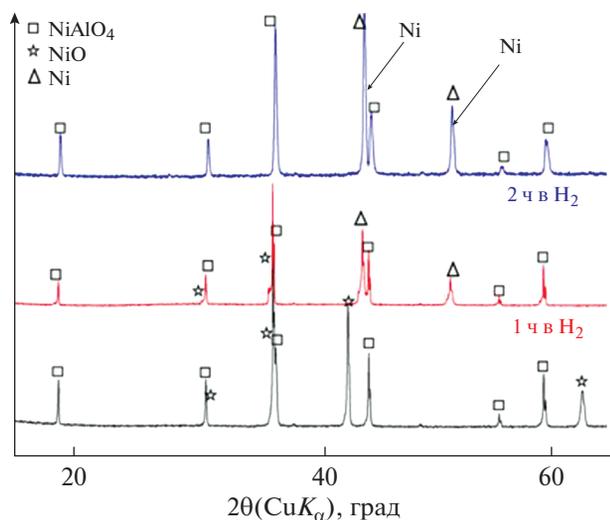


Рис. 1. Дифрактограммы МТ-подложек на основе NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после восстановления.

мельницы 4000 об/мин в течение 2 ч, после чего пасту отделяли от мелющих тел.

Восстановление МТ-подложек на основе композита NiO–YSZ с нанесенными на поверхность слоем Ni проводили в трубчатой печи с контролируемой атмосферой (смесь аргона и водорода) с варьированием параметров, представленных в табл. 1.

Определение пористости МТ-подложек до и после восстановления были проведены с помощью автоматического гелиевого пикнометра Ultrapyc 1200. Определение микротвердости МТ-подложки Ni–YSZ было осуществлено с использованием специальной установки Instron 5944 с одной колонкой с датчиком до 2 кН.

Определение фазового состава полученных соединений проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), используя энергодисперсионный детектор Sol-X (Bruker, Германия) и высокоскоростной детектор Lynx-Eye (Bruker, Германия). Съемку осуществляли в диапазоне 10°–70° по 2θ с шагом 0.02°, время накопления сигнала 0.5 с. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Структуры исследуемых оксидов уточняли с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда (программа DIFFRAC plus TOPAS 4.2).

Исследование морфологии МТ-подложек проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (электронной микроскоп ТМ–1000; разрешающая способность 30 нм; ускоряющее напряжение 15 кВ).

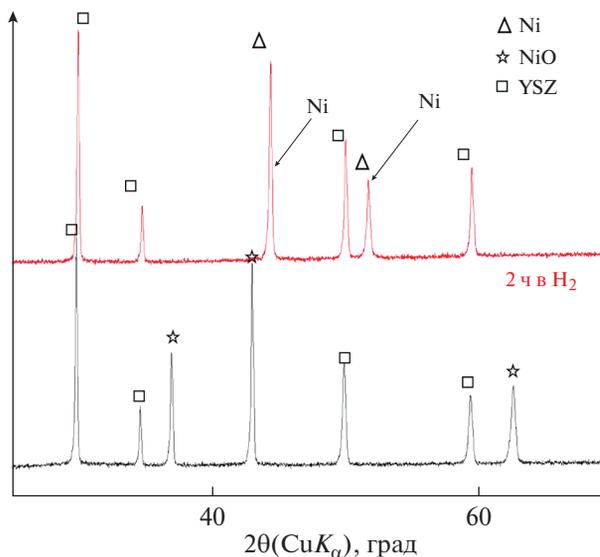
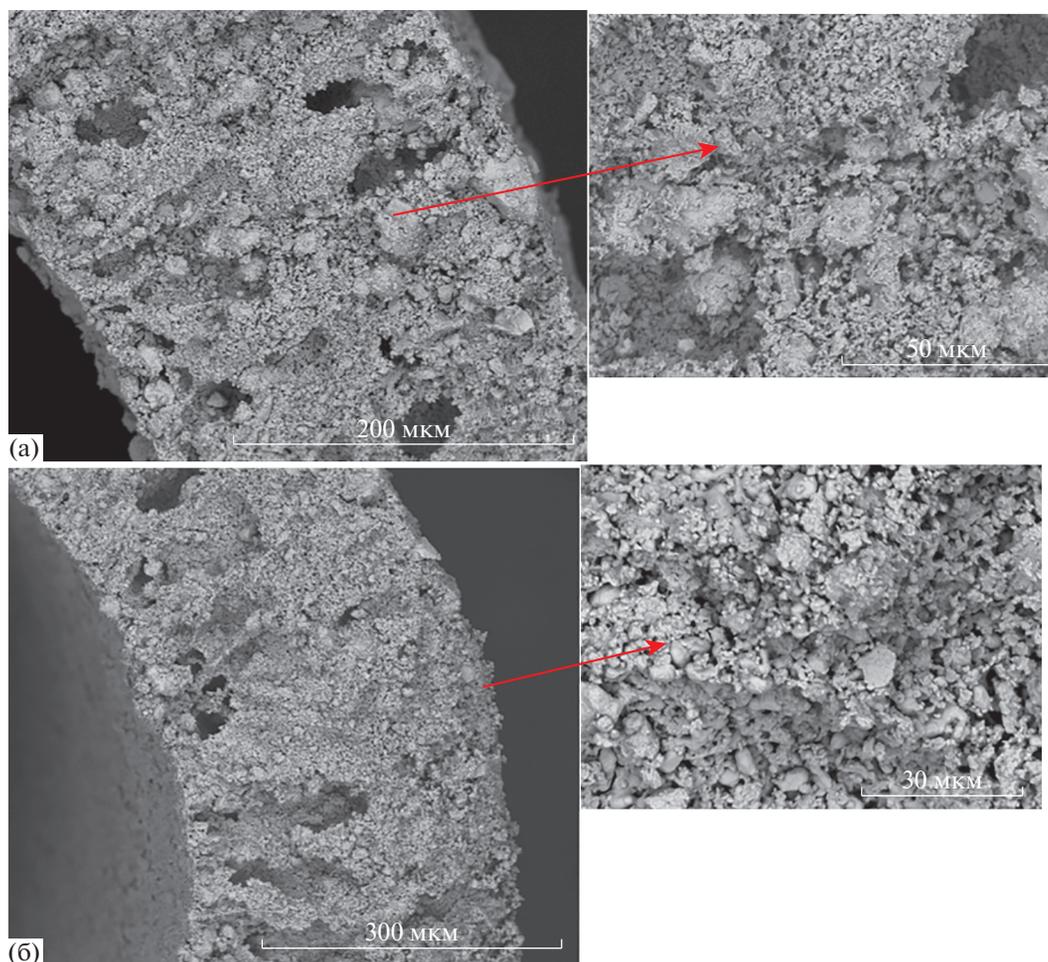


Рис. 2. Дифрактограммы МТ-подложек на основе NiO–YSZ до и после восстановления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследования структуры и морфологии микротрубчатых подложек

В данной работе структурные исследования МТ-подложек до и после восстановления были проведены с помощью РФА. На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы МТ-подложек на основе композитов состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ соответственно. На дифрактограмме образца NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1) после спекания при  $T = 1450^\circ\text{C}$  на воздухе присутствуют рефлексы, характерные для фазы NiO и фазы NiAlO<sub>4</sub> со структурой шпинели. Для восстановления NiO в Ni подложки были выдержаны в восстановительной атмосфере (смесь Ar/H<sub>2</sub>). В данной работе были подобраны параметры восстановления (температура, время выдержки в восстановительной атмосфере, скорость газового потока) МТ-подложек на основе рассматриваемых композитов (табл. 1). Результаты проведенного РФА (рис. 1) показывают, что после выдержки МТ-подложек состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение 1 ч в атмосфере H<sub>2</sub>–Ar при  $T = 600^\circ\text{C}$  (скорость газового потока (H<sub>2</sub>–Ar) 50 мл/мин) наряду с рефлексами чистого никеля присутствуют также рефлексы, характеризующие фазу NiO. Однако после увеличения температуры и времени восстановления до 900°C и 2 ч, соответственно, происходит полное восстановление NiO до чистого никеля (рис. 1). Результаты РФА МТ-подложки состава NiO–YSZ до и после восстановления (температура 900°C и время выдержки 2 ч) представлены на рис. 2. На представленных дифрактограммах можно наблюдать наличие рефлексов, характеризующих фазы NiO и YSZ до



**Рис. 3.** Данные СЭМ МТ-подложки состава Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (слом поперечного сечения) после спекания на воздухе при  $T = 1450^\circ\text{C}$  (а) и после восстановления (б).

восстановления и фазу Ni после восстановления. Можно сказать, что после спекания и восстановления МТ-подложек состава NiO–YSZ происходит образования двухфазной системы на основе Ni и YSZ.

Морфология и микроструктура МТ-подложек до и после восстановления были исследованы с помощью сканирующей электронной микроско-

**Таблица 2.** Плотность МТ-подложек до и после восстановления

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_T$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
NiO–YSZ	6.28	6.62	5
NiO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.98	5.31	14
Ni–YSZ (после восстановления)	6.06	7.42	18
Ni–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (после восстановления)	4.72	6.42	28

пии. На рис. 3, 4 представлены микрофотографии МТ-подложек на основе NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ соответственно. На представленных микрофотографиях (рис. 3а) можно увидеть, что после спекания на воздухе при  $T = 1450^\circ\text{C}$  МТ-подложки состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приобретают пористую рыхлую структуру: с внешней и внутренней стороны МТ-подложки наблюдаются поры размерами от 5 до 70 мкм. После восстановления в смеси H<sub>2</sub>–Ar (50 мл/мин; 50/50) при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч пористость образца увеличивается (рис. 3б). Плотность образцов до и после восстановления была определена с помощью гелиевого пикнометра, результаты приведены в табл. 2. Пористость МТ-подложки на основе NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после восстановления составила 14 и 28% соответственно.

Согласно рис. 4а, после спекания при  $T = 1450^\circ\text{C}$  на воздухе МТ-подложка на основе NiO–YSZ обладает специфической пористой пальцеобразной структурой (finger-like structure в англ. литературе): с внешней и внутренней сторо-

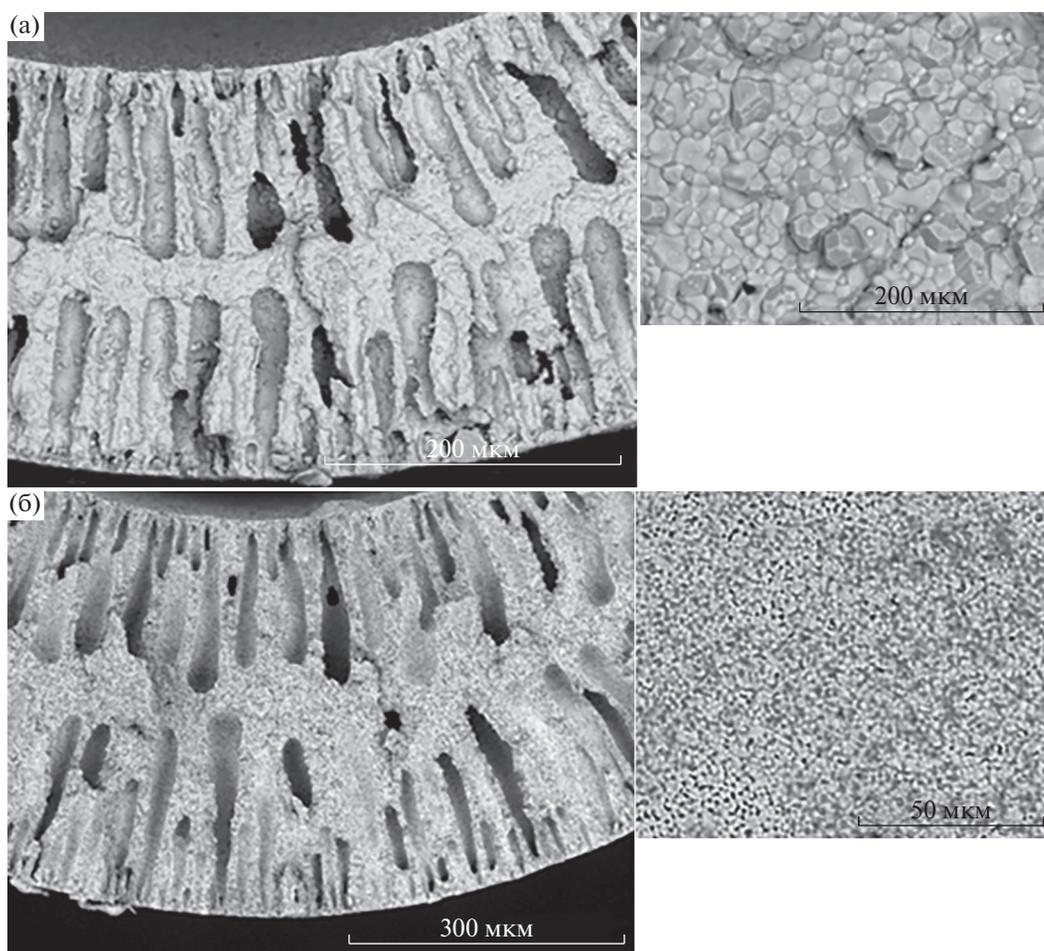


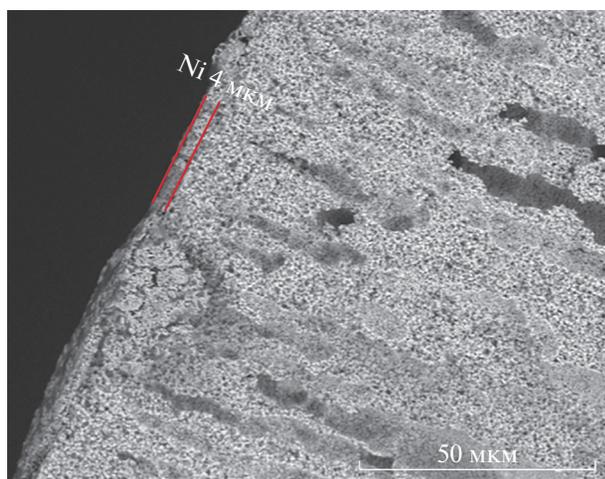
Рис. 4. Данные СЭМ МТ-подложки состава Ni–YSZ (слом поперечного сечения) после спекания на воздухе при  $T = 1450^{\circ}\text{C}$  (а) и после восстановления (б).

ны МТ-подложки наблюдаются поры размерами 70–130 мкм. При этом из представленных данных можно также увидеть плотную блочную структуру с размером зерен около 2–3 мкм. После спекания на воздухе две фазы (NiO и YSZ) равномерно распределены в композите с четкими границами зерен. После восстановления в среде  $\text{H}_2\text{--Ar}$  (50/50) со скоростью 50 мл/мин при  $T = 900^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч (рис. 4б) пористость МТ-подложки увеличивается (появляются поры размером  $5 \times 10$  мкм), что согласуется с работами [9, 10], в которых показано, что при восстановлении оксида никеля(II) до металлического никеля теряется около 40% объема с образованием высокой пористости. Тем не менее, необходимо отметить довольно высокую механическую прочность МТ-подложки Ni–YSZ. В данной работе были оценены механические свойства (в виде измерения микротвердости по Виккерсу) образца Ni–YSZ. При нагрузке 100 г значение микротвердости составило  $956 \text{ HV}_{0.1}$ , при нагрузке 500 г –  $786 \text{ HV}_{0.5}$ . Полученные результаты превышают значения микротвердости

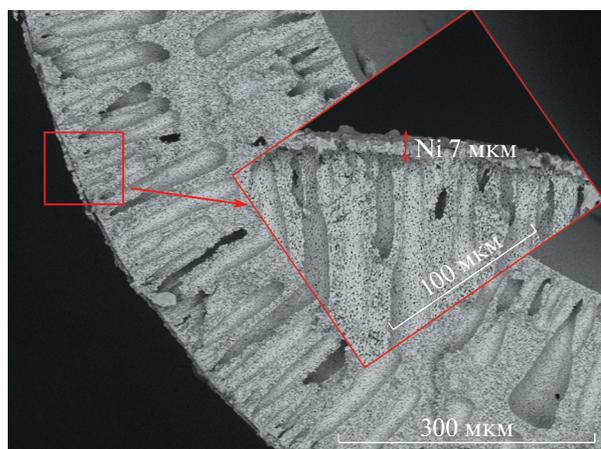
при близких значениях нагрузки для образца Ni–YSZ, представленных в работе [11]. Пористость МТ-подложки на основе Ni–YSZ до и после восстановления составила 5 и 18%, соответственно, что существенно ниже, чем значения пористости для образца на основе NiO– $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, МТ-подложки на основе Ni–YSZ были выбраны для дальнейших экспериментов по нанесению никелевого слоя на поверхность.

*Получение газоплотного слоя Ni  
на поверхности МТ-подложки  
на основе NiO–YSZ*

С помощью метода погружения (dip-coating) на поверхность МТ-подложки состава NiO–YSZ были нанесены слои никеля (размер частиц 60–70 нм) в виде пасты, приготовленной по методике, которая описана в работе [8]. Далее полученные материалы выдерживались в восстановительной атмосфере с подбором оптимальных условий (температура, скорость газового потока ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ),



**Рис. 5.** Данные СЭМ МТ-мембраны на основе Ni–YSZ с нанесенным слоем Ni (наноразмерный) на поверхность с последующим восстановлением:  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $J(\text{H}_2\text{--Ar}) \sim 50$  мл/мин.



**Рис. 6.** Данные СЭМ МТ-мембраны на основе Ni–YSZ с нанесенным слоем Ni (наноразмерный) на поверхность с последующим восстановлением:  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $J(\text{H}_2\text{--Ar}) \sim 100$  мл/мин.

время выдержки) для получения газоплотного слоя никеля на поверхности МТ-подложки.

На рис. 5 представлена микрофотография МТ-подложки Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности после восстановления при  $T = 600^\circ\text{C}$ , времени выдержки 2 ч и скорости газового потока ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) 50 мл/мин (табл. 1). Как можно увидеть, полученные мембраны имеют двухслойную структуру, то есть тонкий внешний слой Ni размером 4 мкм равномерно интегрирован в пористую подложку на основе Ni–YSZ с четкой границей раздела между двумя фазами. Тем не менее, при проведении экспериментов капиллярной дефектоскопии было определено, что слой Ni на поверхности МТ-подложки не является газоплотным. Из литературы известно, что значительное влияние на процесс восстановления NiO могут оказывать такие параметры, как расход и концентрация газа, температура, время выдержки [12]. В данной работе температура восстановления была существенно повышена в связи с тем, что наноразмерный никель начинает плавиться при температуре  $1100^\circ\text{C}$  [13]; скорость газового потока была увеличена до 100 мл/мин. На рис. 6 представлена микрофотография МТ-подложки Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности, полученная путем восстановления при  $T = 1100^\circ\text{C}$  и скорости газового потока 100 мл/мин (табл. 1). Как можно увидеть из представленных микрофотографий, после восстановления МТ-подложка становится пористой, при этом образуется расплавленный плотный слой никеля на поверхности размером 6–7 мкм. По результатам капиллярной дефектоскопии на газонепроницаемость МТ-подложка Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности является газоплотной, и может быть

использована в дальнейших экспериментах по измерению водородной проницаемости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью метода фазовой инверсии были получены МТ-подложки состава NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO–YSZ; проведено изучение их структурных и морфологических характеристик до и после восстановления с помощью РФА и СЭМ. В работе были определены оптимальные параметры (время выдержки, температура, скорость газового потока), при которых происходит полное восстановление МТ-подложек. Демонстрировано, что МТ-подложки на основе NiO–YSZ обладают наибольшими значениями плотности до и после восстановления, а также достаточной механической прочностью. В данной работе впервые были проведены эксперименты по получению селективного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки состава NiO–YSZ с помощью метода погружения (dip-coating); подобраны параметры процесса восстановления (температура и время выдержки, скорость газового потока) для получения газоплотного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки. Таким образом, полученные МТ-подложки на основе Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности обладают необходимыми характеристиками (оптимальная пористость и твердость, газоплотность никелевого слоя), и могут быть использованы в дальнейших экспериментах по измерению водородной проницаемости.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4) и (проект FWUS-2021-0001).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaubey, R., Sahu, S., James, O.O., and Maity, S., A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, *Renew. Sustain Energy Rev.*, 2013, vol. 23, p. 443.
2. Tao, Z., Yan, L., Qiao, J., Wang, B., Zhang, L., and Zhang, J.A., Review of Advanced Proton-Conducting Materials for Hydrogen Separation, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 74, p. 1.
3. Adhikari, S. and Fernando, S., Hydrogen Membrane Separation Techniques, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 2006, vol. 45, p. 875.
4. Ockwig, N.W. and Nenoff, T.M., Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 4078.
5. Chen, W., Hu, X., Wang, R., and Huang, Y., On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation, *Separat. and Purific. Technology*, 2010, vol. 72, p. 92.
6. Wang, M., Zhou, Y., Tan, X., Gao, J., and Liu, S., Nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation from reformat gases and water gas shift reactions operated at high temperatures, *J. Membrane Sci.*, 2019, vol. 575, p. 89.
7. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, p. 251.
8. Jesswein, J., Uebele, S., Dieterich, A., Keller, S., Hirth, T., and Schiestel, T., Influence of surface properties on the dip coating behavior of hollow fiber membranes, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2017, vol. 135, p. 46163.
9. Ковалев, И.В., Мальбахова, И.А., Воробьев, А.М., Борисенко, Т.А., Попов, М.П., Матвиенко, А.А., Титков, А.И., Немудрый, А.П. Микротрубчатые мембраны для селективного получения кислорода и водорода. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 613. [Kovalev, V.I., Mal'bakhova, I.A., Vorob'ev, A.M., Borisenko, T.A., Popov, M.P., Matvienko, A.A., Titkov, A.I., and Nemudryi, A.P., Microtube Membranes for the Selective Synthesis of Oxygen and Hydrogen, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1019.]
10. Manukyan, K.V., Avetisyan, A.G., Shuck, C.E., Chatilyan, H.A., Rouvimov, S., Kharatyan, S.L., and Mukasyan, A.S., Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 28, p. 16131.
11. Soydan, A., Akduman, O., Durgun, A., and Akdeniz, R., Evaluation of the sintering regime on the mechanical and physical properties of the NiO–YSZ anode support tubes, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 26933.
12. Kim, K.D., Oh, C.S., Kil, S.C., Wang, J.P., and Kim, Y.H., Preparation of Ni powders fabricated by various reductive gases, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 28, p. 162.
13. Bridges, D., Xu, R., and Hu, A., Microstructure and mechanical properties of Ni nanoparticle-bonded Inconel 718, *Materials & Design*, 2019, vol. 174, p. 107784.

УДК 544.6.018.42-16

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{--LiClO}_4$ <sup>1</sup>

© 2022 г. А. С. Улихин<sup>a, \*</sup>, Д. В. Новожилов<sup>a, b</sup>, В. Р. Хуснутдинов<sup>a</sup>,  
Ю. Е. Синельникова<sup>a, c</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>a, b, c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>c</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Синтезированы композиционные твердые электролиты  $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{--}x\text{LiClO}_4$  и исследованы их электропроводящие свойства. Гетерогенное допирование  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  перхлоратом лития  $\text{LiClO}_4$  приводит к заметному росту ионной проводимости и снижению энергии активации, по сравнению с чистым соединением, не подвергавшемуся предварительному спеканию. Проводимость композитов достигает значения  $6.8 \times 10^{-6}$  См/см при 100°C и  $3.4 \times 10^{-4}$  при 200°C с энергией активации 0.62 эВ.

**Ключевые слова:**  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ , композиционные твердые электролиты, ионная проводимость

**DOI:** 10.31857/S0424857022070143

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых проблем при изготовлении твердотельных электрохимических устройств, на основе известных на сегодняшний день твердых электролитов, является получение литий-проводящих мембран с высокой плотностью, что требует затратных методик, связанных с использованием высоких температур как для синтеза искоемых материалов, так и для получения образцов мембраны с высокой плотностью. Решение данной проблемы позволит существенно продвигнуться в области твердотельной электрохимической энергетики и обеспечит возможность создания устройств хранения и преобразования энергии, обладающих неоспоримыми преимуществами по сравнению с электрохимическими источниками тока, широко используемыми в настоящее время. Согласно недавнему обзору, представленному группой авторов из Массачусетского технологического института (MIT), главной проблемой, препятствующей массовому использованию твердотельных литиевых источников тока, являются высокие затраты, связанные с изготовлением твердотельных литий-проводящих мембран, так как ресурсные затраты на их изготовление достигают 75% от общих затрат

[1]. Один из наиболее перспективных способов решения данной проблемы состоит в использовании в качестве ионпроводящей компоненты композитных твердых электролитов, так как получение плотной мембраны с высокой ионной проводимостью на основе таких электролитов не требует высоких температур и может быть проведено используя “холодные” способы. Одной из таких систем является композитный твердый электролит типа “суперионный проводник–ионная соль”.

Согласно литературным данным,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (ЛТР) является суперионным проводником по ионам лития. Однако, хотя значение объемной ионной проводимости этого соединения при комнатной температуре достаточно велико,  $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-3}$  См/см [2–9], общая ионная проводимость ЛТР составляет  $10^{-8}\text{--}10^{-6}$  См/см при комнатной температуре. Низкие значения ионной проводимости обусловлены вкладом сопротивления межзеренных границ. Стоит отметить, что значение общей ионной проводимости является наиболее значимым критерием для практического применения материала в литий-ионных аккумуляторах. Ранее предпринимались различные попытки увеличить проводимость межзеренных границ, чтобы получить материал ЛТР с приемлемыми значениями общего сопротивления. Есть данные, что высокие значения общей ионной проводимости могут быть получены путем кристаллизации стекла на осно-

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

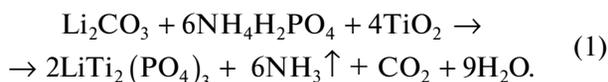
ве NASICON [10, 11]. Другой подход к модернизации ЛТР заключается в введении некоторой дополнительной, гетерогенной фазы в межзеренное пространство ЛТР, что может способствовать снижению сопротивления границы зерен [9, 12–14].

Ранее [15, 16] было показано, что гетерогенное допирование перхлората лития высокодисперсными оксидами приводит к существенному росту ионной проводимости  $\text{LiClO}_4$ . Также в литературе имеются данные о композиционных твердых электролитах на основе соединения со структурой граната  $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}\text{--LiClO}_4$  [17], в которых малая добавка перхлората лития оказывает существенное влияние на стабильность в процессе зарядно-разрядного циклирования твердотельных литиевых источников тока. Тем не менее, исследований проводимости композиционных твердых электролитов на основе суперионных соединений с добавкой перхлората лития в широком диапазоне концентраций ранее не проводилось.

В настоящей работе проведен синтез и исследование проводимости композиционных твердых электролитов на основе ЛТР с перхлоратом лития  $\text{LiClO}_4$  в качестве гетерогенной добавки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанофосфат лития (ЛТР) был получен стандартным керамическим методом по реакции (1):



Исходные компоненты  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х. ч.),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (х. ч.),  $\text{TiO}_2$  (х. ч.) были взяты в расчетных количествах (карбонат лития был взят с избытком 3 мас. %) и смешаны в ступке. Полученная смесь предварительно выдерживалась при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. После охлаждения смесь растиралась в ступке. Из полученного порошка были спрессованы таблетки, которые спекались при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 12 ч с образованием ЛТР. Для получения композитов образцы были растерты в ступке, смешаны в токе аргона в заданных соотношениях с предварительно осушенным  $\text{LiClO}_4$  (х. ч.) и прогеты в вакуумной печи при  $300^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advanced на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Морфологию образцов изучали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на электронном микроскопе HITACHI TM1000.

Измерения проводимости проводили в вакууме  $5 \times 10^{-2}$  торр в диапазоне температур  $30\text{--}160^\circ\text{C}$  на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот  $30\text{ Гц--}$

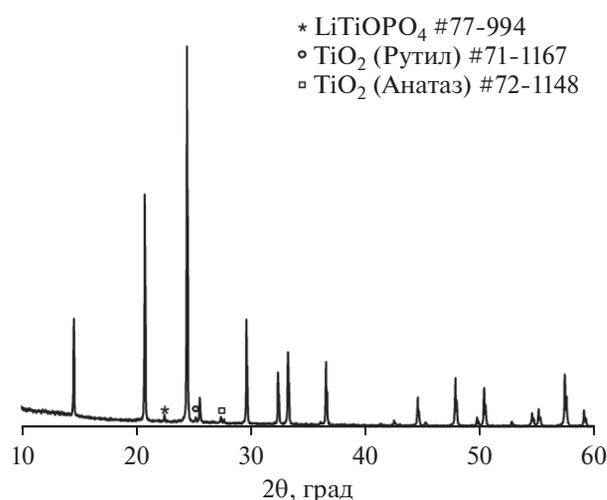


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

1 МГц. Образцы представляли собой таблетки, спрессованные под давлением 3.5 МПа вместе с двумя порошковыми серебряными электродами. Значения проводимости рассчитывали путем анализа годографов импеданса в координатах Найквиста  $Z''\text{--}Z'$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Рентгенофазовый анализ

Результаты рентгенофазового анализа исходного порошка ЛТР приведены на рис. 1. Положение основных рефлексов на дифрактограмме продукта полностью соответствуют стандартному образцу ЛТР (JCPDS card PDF #32-754). Кроме того, присутствуют рефлексы, обусловленные наличием незначительного количества примесных фаз:  $\text{LiTiOPO}_4$  (PDF #77-944) и  $\text{TiO}_2$  (PDF # 71-1167, PDF #72-1148).

Согласно данным сканирующей микроскопии, размер зерен исходного порошка ЛТР составляет  $\sim 1\text{--}5\text{ мкм}$  (рис. 2).

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа исходных соединений и композитов  $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{--}x\text{LiClO}_4$  ( $x = 0.3, 0.6$ ). Из представленных дифрактограмм видно, что в ходе синтеза композитов не происходит химического взаимодействия между собой исходных компонентов с образованием новых кристаллических фаз, так как наблюдаются рефлексы только ЛТР и  $\text{LiClO}_4$ .

#### Ионная проводимость

Годограф импеданса твердого электролита, представленный в координатах Найквиста, представляет собой полуокружность, соответствующую

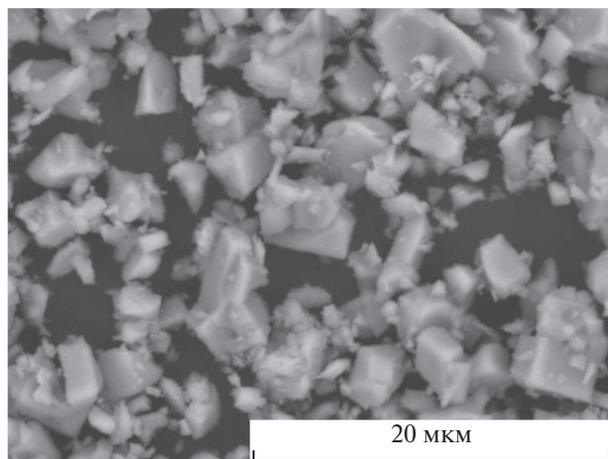


Рис. 2. Микрофотография порошка синтезированного  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученная методом СЭМ.

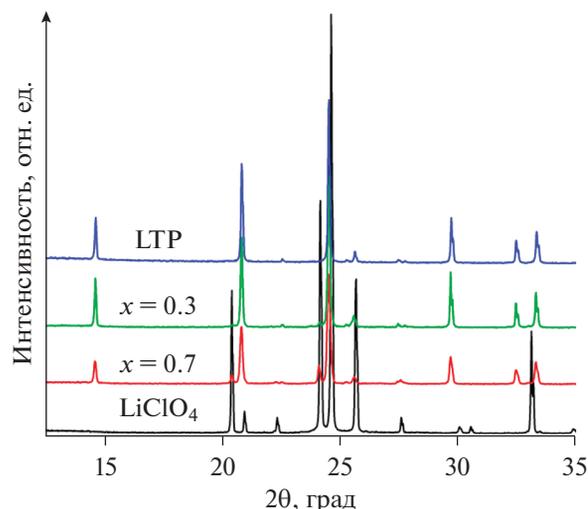


Рис. 3. Дифрактограммы исходных соединений и композитов  $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$  ( $x = 0.3, 0.7$ ).

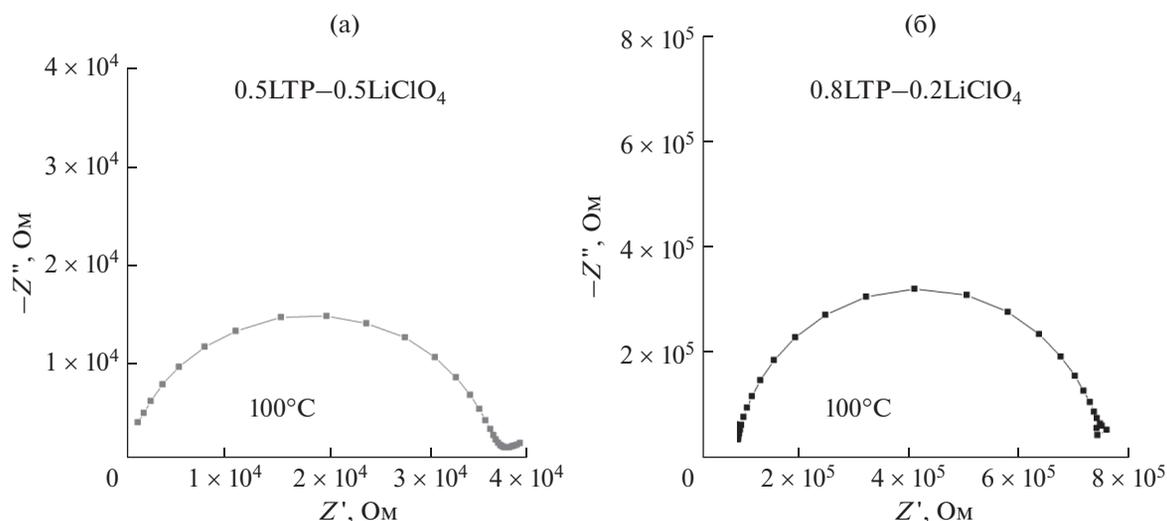


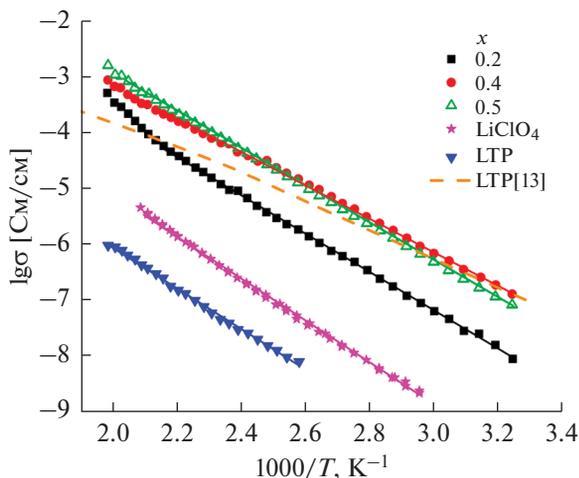
Рис. 4. Годографы импеданса при  $100^\circ\text{C}$  для композитов  $(1-x)\text{LTP}-x\text{LiClO}_4$  ( $x = 0.5$  и  $0.2$ ).

шую объемной проводимости ионной соли, находящейся в межзеренном пространстве, и линейную зависимость в области низких частот, обусловленную вкладом поляризации на блокирующих электродах (рис. 4). Типичные годографы импеданса композитов  $(1-x)\text{LTP}-x\text{LiClO}_4$  с  $x = 0.5$  и  $0.2$  приведены на рис. 4.

Температурные зависимости проводимости композитов  $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$  приведены на рис. 5. Проводимость LTP составляет  $\sim 10^{-6}$  См/см при  $200^\circ\text{C}$ . Видно, что полученные значения существенно отличаются от литературных данных. Это обусловлено тем, что исследуемый образец после прессования не подвергался спеканию, в результате чего основной вклад в проводимость

вносит сопротивление межзеренных границ [2]. Несмотря на то, что проводимость чистого  $\text{LiClO}_4$  не превышает  $10^{-5}$  См/см при  $T = 200^\circ\text{C}$ , гетерогенное допирование титанофосфата лития перхлоратом лития приводит к существенному росту ионной проводимости (более чем на 3 порядка при  $T = 200^\circ\text{C}$ ). Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах нагрев–охлаждение. Это свидетельствует о том, что проводимость обусловлена переносом катиона  $\text{Li}^+$ , а не протонами воды, которая может быть связана с ионной солью.

Результаты исследования зависимости проводимости композитов  $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$  от температуры показали, что несмотря на то, что перхлорат лития обладает низким значением ион-



**Рис. 5.** Температурная зависимость проводимости исходных соединений и композитов  $(1 - x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - x\text{LiClO}_4$  (штриховая линия – литературные данные по проводимости LTP спеченного при  $T = 700^\circ\text{C}$  [13]).

ной проводимости (не превышает  $10^{-5}$  См/см), введение перхлората лития в межзеренное пространство титанофосфата лития приводит к заметному росту общей проводимости и снижению энергии активации. Параметры ионной проводимости приведены в табл. 1. Значения рассчитывались из уравнения Аррениуса–Френкеля  $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$  ( $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации проводимости) в области температур  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ .

Наблюдаемый эффект может быть качественно объяснен следующим образом [18]: при холодном прессовании смеси LTP и  $\text{LiClO}_4$  морфология композита зависит от концентрации компонентов: при малом содержании перхлората образец представляет собой агрегат частиц LTP, поверхность которых покрыта тонким слоем соли, которая заполняет и межзеренные границы оксида. В наших ранних работах [15, 16] было показано, что в композитах на основе перхлората лития с оксидами вблизи поверхности раздела фаз образуются разупорядоченные высокопроводящие аморфные фазы  $\text{LiClO}_4$ . По-видимому, аналогичный эффект наблюдается и на границе раздела фаз

$\text{LiClO}_4/\text{LTP}$ . Образование проводящих прослоек аморфной фазы  $\text{LiClO}_4$  приводит к резкому уменьшению сопротивления межзеренных границ в композитной керамике, к росту общей проводимости композита и снижению энергии активации проводимости. При увеличении содержания перхлората лития он заполняет все поры керамического материала и образует непрерывную сетку проводящих слоев. При этом проводимость достигает максимума и определяется как объемной проводимостью, так и проводимостью аморфной фазы  $\text{LiClO}_4$ . При дальнейшем увеличении концентрации добавки соли контакты между частицами LTP разрываются, и прослойки между ними, заполненные ионной солью, становятся более широкими. Учитывая, что слой аморфной фазы в ионных солях на границе раздела фаз имеет малую толщину порядка нескольких нанометров [19], рост толщины слоя фазы перхлората приводит к уменьшению проводимости вследствие перколяционного эффекта. В результате, введение ионной соли приводит к тому, что происходит снижение межзеренной составляющей проводимости, несмотря на то, что перхлорат лития обладает низкой ионной проводимостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые были синтезированы и исследованы композиционные твердые электролиты  $(1 - x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - x\text{LiClO}_4$  в широком диапазоне концентраций компонентов. Показано, что введение малых количеств перхлората лития приводит к заполнению межзеренного пространства  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и приводит к заметному росту ионной проводимости и снижению энергии активации, по сравнению с чистым соединением, не подвергнутому предварительному спеканию. Причиной данного эффекта является высокая ионная проводимость перхлората лития в области контакта фаз с LTP. Ранее подобный эффект наблюдался для других композиционных электролитов, в том числе и на основе  $\text{LiClO}_4$ . Проводимость полученных композитов достигает значений  $6.8 \times 10^{-6}$  См/см при  $100^\circ\text{C}$  и  $3.4 \times 10^{-4}$  при  $200^\circ\text{C}$  с энергией активации  $0.62$  эВ. Дальнейшее увели-

**Таблица 1.** Параметры ионной проводимости системы  $(1 - x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - x\text{LiClO}_4$

Соединение	$\sigma_{100}$ , См/см	$\sigma_{200}$ , См/см	$E_a$ , эВ
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$3.2 \times 10^{-9}$	$3.6 \times 10^{-7}$	$0.76 \pm 0.02$
$\text{LiClO}_4$	$2.2 \times 10^{-8}$	$3.4 \times 10^{-6}$	$0.81 \pm 0.02$
$0.8\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.2\text{LiClO}_4$	$8.3 \times 10^{-7}$	$9.4 \times 10^{-5}$	$0.73 \pm 0.02$
$0.6\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.4\text{LiClO}_4$	$6.8 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-4}$	$0.62 \pm 0.02$
$0.5\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.5\text{LiClO}_4$	$6.3 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-4}$	$0.70 \pm 0.02$

чение проводимости может быть достигнуто за счет предварительного спекания ЛТР и пропитки полученной керамики ионной солью, что позволит уменьшить относительную толщину межзеренных границ и обеспечить более плотный контакт через слой аморфной фазы перхлората лития.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balaish, M., Gonzalez-Rosillo, J.C., Kim, K.J., Zhu, Yu., Hood, Z.D., and Rupp, J.L.M., Processing thin but robust electrolytes for solid-state batteries, *Nature Energy*, 2021, vol. 6, p. 227.
- Arbi, K., Rojo, J.M., and Sanz, J., Lithium mobility in titanium based Nasicon  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  materials followed by NMR and impedance spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, p. 4215.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., and Imanaka, N.A., Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, G., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 1023.
- Arbi, K., Mandal, S., Rojo, J.M., and Sanz, J., Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.7$ . A Parallel NMR and Electric Impedance Study, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, p. 1091.
- Wang, S., Ben, L., Li, H., and Chen, L., Identifying  $\text{Li}^+$  ion transport properties of aluminum doped lithium titanium phosphate solid electrolyte at wide temperature range, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 268 p. 110.
- Arbi, K., Tabellout, M., and Sanz, J., NMR and electric impedance study of lithium mobility in fast ion conductors  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), *Solid State Ionics*, 2010, vol. 180, p. 1613.
- Kahlaoui, R., Arbi, K., Sobrados, I., Jimenez, R., Sanz, J., and Ternane, R., Cation Miscibility and Lithium Mobility in NASICON  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) Series A: Combined NMR and Impedance Study, *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, p. 1216.
- Šalkus, T., Barre, M., Kežionis, A., Kazakevičius, E., Bohnke, O., Selskienė, A., and Orliukas, A.F., Ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3-x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) solid electrolytes prepared by Pechini process, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 615.
- Kwatek, K. and Nowiński, J.L., Electrical properties of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes containing ionic liquid, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 54.
- Fu, J., Fast  $\text{Li}^+$  ion conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_{22}\text{O}_3)-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics, *Mater. Sci.*, 1998, vol. 33, p. 1549.
- Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195.
- Kwatek, K. and Nowiński, J.L., Studies on electrical properties of composites based on lithium titanium phosphate with lithium iodide, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 35.
- Kobayashi, Y., Tabuchi, Nakamura, M.O., Ionic conductivity enhancement in  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based composite electrolyte by the addition of lithium nitrate, *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, p. 407.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y.N., Adachi, Imanaka, G., Electrical property and sinterability of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  mixed with lithium salt ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  or  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ), *Solid State Ionics*, 1991, vol. 47, p. 257.
- Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Yu.G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes  $\text{LiClO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
- Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов  $\text{LiClO}_4-\text{MgO}$ . *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 755. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Electrochemical properties of composition solid electrolytes  $\text{LiClO}_4-\text{MgO}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 707.]
- Abrha, L.H., Zegeye, T.A., Hagos, T.T., Sutiono, H., Hagos, T.M., Berhe, G.B., Huang, C.-J., Jiang, S.-K., Su, W.-N., Yang, Y.-W., and Hwang, B.-J.,  $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}@\text{LiClO}_4$  composite film derived solid electrolyte interphase for anode-free lithium metal battery, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 325, p. 134825.
- Uvarov, N.F., Estimation of electrical properties of composite solid electrolytes of different morphologies, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 19.
- Уваров, Н.Ф., Болдырев, В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 307. [Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, p. 265.]

УДК 661.935+66.081.6+549.641.1+546.05

## НОВЫЙ ТИП МИКРОТРУБЧАТЫХ КИСЛОРОД-ПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ФАЗОВОЙ ИНВЕРСИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ МЕТОДОВ<sup>1</sup>

© 2022 г. И. В. Ковалев<sup>а</sup>, В. П. Сивцев<sup>а</sup>, Р. Д. Гуськов<sup>а</sup>, М. П. Попов<sup>а, \*</sup>, А. П. Немудрый<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

В настоящей работе приведены результаты исследования характеристик микротрубчатых кислород-проницаемых мембран, полученных с использованием нового метода низкотемпературной фазовой инверсии. В качестве материала мембраны впервые исследована модификация известного состава  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , допированного катионами Мо замещением в В-позиции ( $\text{Mo}^{+6} = 0.05$ ).

**Ключевые слова:** микротрубчатые кислород-проницаемые мембраны, перовскиты, фазовая инверсия, кислородная проницаемость, резистивный нагрев

DOI: 10.31857/S042485702207009X

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП), привлекают внимание исследователей благодаря своим выдающимся показателям газовой проницаемости, нехарактерной для твердых тел. Впервые аномальная проводимость кислорода была обнаружена более 35 лет назад Y. Teraoka и др. при изучении перовскита  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [1]. С тех пор активно ведутся работы по модификации известных составов [2–4] и изучению возможностей их внедрения в современные технологии, например, мембранную сепарацию кислорода [5, 6], каталитическую конверсию природного газа [7], пиролиз метана для получения ацетилена [8], эффективное сжигание топлива с утилизацией углекислого газа [9], а также использование в качестве катодного материала в твердооксидных топливных элементах [10].

Достижение удовлетворительных для практического применения значений потоков кислорода, проходящего через мембрану, происходит при температурах от 600°C и выше. В большинстве случаев температура мембраны поддерживается внешним источником тепла и теплом происходящих во время процесса ее эксплуатации экзотермических реакций. Однако внешний нагрев об-

ладает рядом недостатков, а именно затраты энергии не только на нагрев непосредственно мембраны, но и на обогрев пространства реактора и участвующих в процессе газов, высокая инерционность регулирования температуры, затрудненный доступ к поверхности мембраны для ее изучения.

Помимо увеличения энергетической эффективности процесса внешнего нагрева кислород-проницаемых (КП) мембран такими способами, как, например, модернизация теплоизоляции реактора, рекуперация тепла и т.п., также известны исследования, связанные с поиском новых, перспективных способов достижения рабочей температуры мембран на основе перовскитоподобных оксидов. Так, было показано, что вследствие высокой электропроводности СИЭП-оксидов возможен прямой нагрев мембран электрическим током. Такой способ позволяет нагревать саму мембрану, не затрачивая избыточной энергии. В результате мембрану, нагретую таким способом, удобно использовать для изучения, так как благодаря отсутствию температурного градиента, изучаемый участок практически полностью изотропен. Помимо этого, резистивный нагрев удобен в проведении экспериментов, так как упрощает процесс герметизации за счет увеличенной “холодной” зоны мембраны, практически сводит на нет инерционность изменения ее температуры и открывает доступ к поверхности мембраны для изучения *in situ* [11].

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

Существуют два основных типа мембран, отличающихся по своей геометрии: планарные мембраны, представленные в виде пленок, цилиндров, дисков и т.п.; и трубчатые, отличающиеся от планарных за счет своего строения высокой устойчивостью к градиентам температур, повышенными значениями удельной кислородной проницаемости, удобностью в использовании в реакторах [12, 13]. Однако при этом трубчатые мембраны более сложны в изготовлении по сравнению с планарными. Основные способы изготовления трубчатых мембран – это экструзия, изостатическое прессование и шликерное литье [14–17]. Наиболее перспективными для изучения и эксплуатации являются мембраны типа hollow fibers, представляющие объект исследования данной работы. Такие мембраны представляют собой трубки небольшого диаметра (2–3 мм) с асимметричной сложной внутренней структурой. Они обладают всеми достоинствами трубчатых мембран, при этом опережая их по параметрам. Благодаря асимметричному строению (тонкий газоплотный слой, окруженный с одной или двух сторон пористыми слоями), сопротивление переносу кислорода в таких мембранах значительно меньше, чем в мембранах симметричной конфигурации, вдобавок пористые слои обеспечивают большую площадь границы раздела газ/мембрана для реакций кислородного обмена, что благоприятно сказывается на величинах потоков кислорода. Особенную структуру мембран удастся получить применением метода фазовой инверсии, который заключается в удалении растворителя из пасты, содержащей исходный порошок СИЭП-оксида и полимер [14]. Стоит отметить, что на данный момент возможности этого метода имеют ряд ограничений, проявляющихся в довольно узком диапазоне доступных геометрий образцов. Такая особенность является преградой для увеличения механической прочности мембраны. Также данный метод затрудняет контроль толщины газонепроницаемого слоя, что крайне важно для успешной эксплуатации мембран, поскольку при значительной толщине процесс переноса кислорода будет лимитирован диффузией через объем кристаллической решетки [18].

Согласно литературным данным, СИЭП-оксиды являются сегнетоэластиками, для структуры которых характерен резкий высокотемпературный фазовый переход [19, 20]. В работах [4, 21, 22] установлено, что модификация таких оксидов высокозарядными сегнетоактивными катионами ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) и ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) значительно улучшает фазовую и химическую стабильность за счет увеличения композиционного беспорядка в структуре.

Таким образом, объектом данного исследования были выбраны микротрубчатые кислород-проницаемые мембраны на основе модификации

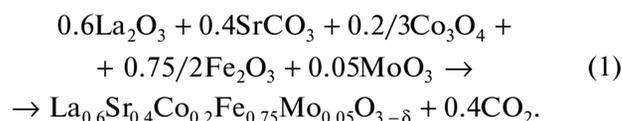
перспективного состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), допированного катионами Мо ( $\text{Mo}^{+6} = 0.05$ ).

Настоящая работа направлена на решение проблем изготовления и эксплуатации микротрубчатых кислород-проницаемых мембран. В решении использовали два подхода: модификация метода фазовой инверсии с целью изменения геометрических параметров мембран, а именно увеличения толщины стенки; совмещение метода фазовой инверсии с технологией dip-coating для контроля толщины газоплотного слоя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCFM5) был получен в виде порошка керамическим методом. Реагенты смешивали в стехиометрических соотношениях, согласно уравнению реакции (1), в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО “НПО НОВИЦ”, Россия) в течение 1.5 мин в этиловом спирте из расчета 1 мл спирта на 1 г конечного продукта. В качестве реагентов использовали “х. ч.” оксиды железа, молибдена, кобальта, лантана и карбонат стронция (АО “Вектон”, Россия). Все порошки прекурсоров были предварительно термообработаны для удаления влаги в муфельной печи СНОЛ 6/12 (ООО “О.З. ВНИИЭТО”, Россия) при  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.



Полученную смесь прокаливали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 6 ч для частичного удаления побочных газообразных продуктов и увеличения удельной площади реакции, затем снова помещали в АГО-2 для измельчения и гомогенизации в течение 10 мин.

Для дальнейшей характеристики материала методом РФА полученный порошок таблетировали и спекали в печи при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 6 ч с последующим перемалыванием.

### Рентгенофазовый анализ

Полноту протекания реакции оценивали с помощью рентгенофазового анализа порошка LSCFM5 с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенного высокоскоростным детектором LynxEye ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Данные были получены в диапазоне  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем накопления 0.5 с.

Расшифровку данных дифракции проводили с помощью программ Search Match, Find It, Topaz.

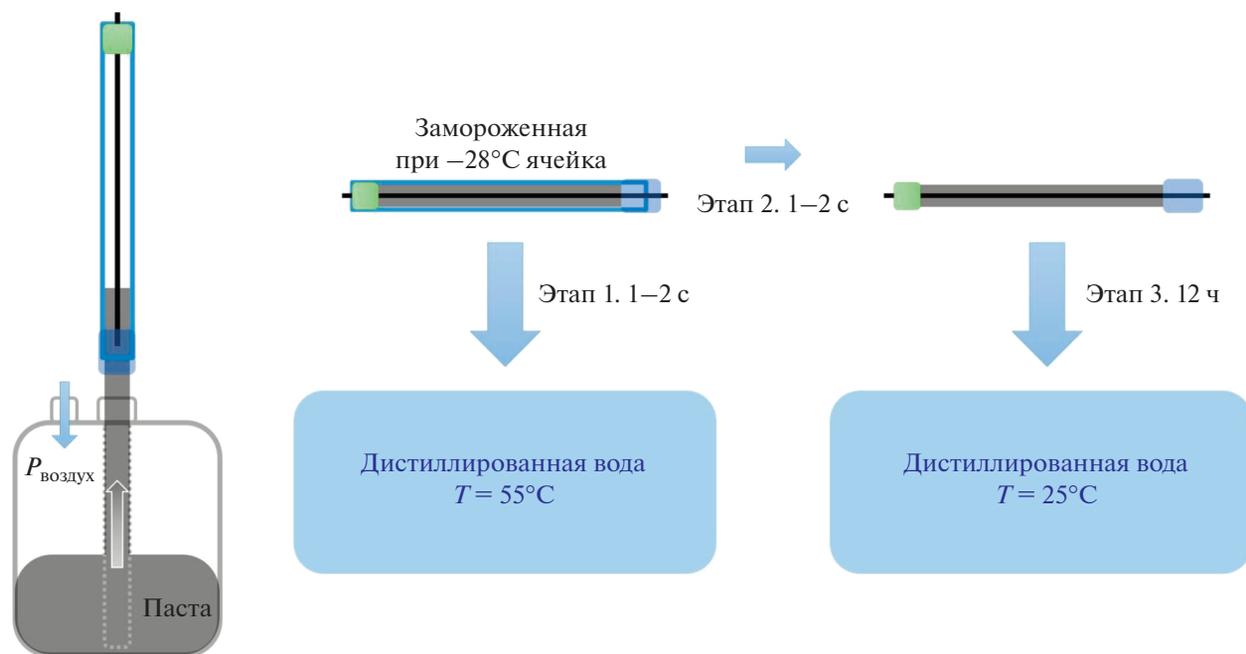


Рис. 1. Схема изготовления мембран методом низкотемпературной фазовой инверсии.

#### Изготовление микротрубчатых мембран

Микротрубчатые мембраны были получены методом низкотемпературной фазовой инверсии. Отличие модифицированного метода от классического состоит во внедрении в технологический процесс этапа замораживания исходной пасты после ее приготовления в ограниченном пространстве кварцевой ячейки. Такая модификация позволяет получать стандартные заготовки мембран в широком диапазоне геометрических параметров, сохраняя при этом высокую пористость, характерную для образцов, полученных фазовой инверсией. Пасту изготавливали на основе связки коммерческого растворителя диметилсульфоксид (ДМСО) “х. ч.” (АО “ЭКОС-1”) и коммерческого связующего ацетил целлюлоза (АЦ) (Sigma-Aldrich, Co., США) в соотношении 7 : 7 : 1, где на 1 г связующего приходится 7 мл растворителя и 7 г порошка LSCFM5. Порошок-прекурсор и АЦ предварительно просушивали в сушильном шкафу ШС-80 01 СПУ (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия) при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, затем растворяли связующее в ДМСО и, добавив порошок, гомогенизировали помощью вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) со скоростью 3000 об/мин в течение 2 ч с дальнейшей дегазацией при 70 об/мин в течение 15 мин.

Полученную пасту заливали в трубчатые кварцевые ячейки с внутренним диаметром 7 мм, в которых по центру находились металлические стержни диаметром 4 мм. Схема процесса и фото ячеек изображены на рис. 1 и 2. Далее помещали

ячейки в емкость с этиловым спиртом и выдерживали в морозильной камере при  $-28^{\circ}\text{C}$  12 ч. По прошествии времени извлекали из ячеек полученные заготовки и погружали в дистиллированную воду комнатной температуры для удаления диметилсульфоксида и полимеризации пасты. Так образцы находились в дистиллированной воде 12 ч, затем их извлекали и сушили при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. После сушки спекали образцы в печи на воздухе, режим спекания: скорость нагрева  $V_{\text{н}} = 180^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; температурная полка на  $330^{\circ}\text{C}$  длительностью 2 ч для выгорания остаточного органического связующего, выдержка при  $1300^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч; скорость охлаждения выбирали равной скорости нагрева. Внешний диаметр полученных мембран  $d_1 \approx 4$  мм, внутренний  $d_2 \approx 2$  мм.

#### Приготовление пасты для dip-coating

Предварительно измельченный и высушенный порошок LSCFM5 с использованием вакуумного диссольвера смешивали на бисерной мельнице APS30 (VMA-Getzmann, Германия) со связкой растворитель : полимер : пластификатор : дисперсант в течение 2 ч при скорости 3600 об/мин. В качестве реагентов использовали бутилгликоль (АО “Вектон”, Россия), поливинилбутираль (PVB, Sigma-Aldrich Co., США), дибутилфталат (DBF, Merck, Германия) и ВУК-111 (ВУК-Gardner GmbH, Германия) соответственно, диаметр мелющих шаров на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием (VMA-

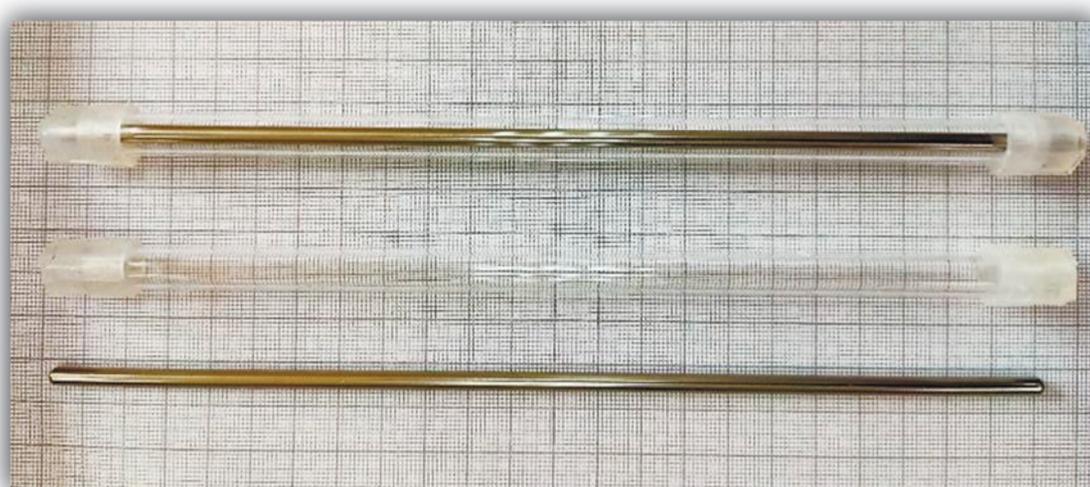


Рис. 2. Кварцевые ячейки для заливки пасты.

Getzmann, Германия)  $d = 1.2$  мм. Вязкость пасты измеряли с помощью реометра DV3T (Brookfield engineering laboratories, Inc., США), полученное значение составило 15.73 мПа с.

#### *Изготовление микротрубчатых мембран аддитивным методом*

Ввиду того, что использование низкотемпературной фазовой инверсии для изготовления мембран не позволяет добиться образования газонепроницаемого слоя (заготовки обладают открытой пористостью), на исходные заготовки мембран методом погружения или (англ.) dip-coating наносили слой того же материала (итоговая толщина ~40–50 мкм). Количество нанесений – 4 было экспериментально определено ранее, как оптимальное для достижения необходимой толщины слоя. Скорость извлечения составляла 150 мм/мин, дальнейшее спекание проводили по аналогичной температурной программе.

#### *Микроструктурные исследования*

Для изучения морфологии полученных мембран использовали сканирующие электронные микроскопы 3400N (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 30 кВ и TM-1000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Дополнительно газопроницаемость тестировали:

1. С помощью коммерческого пенетранта NORD-TEST ROT 3000 (Helling GmbH, Германия).

2. Испытанием на стабильность разряженной вакуумным насосом атмосферы внутри закрытой мембраны.

3. С использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS 200 (SRS, США), отслеживая натекание атмосферного воздуха в потоке газа носителя, проходящего через герметизированную мембрану.

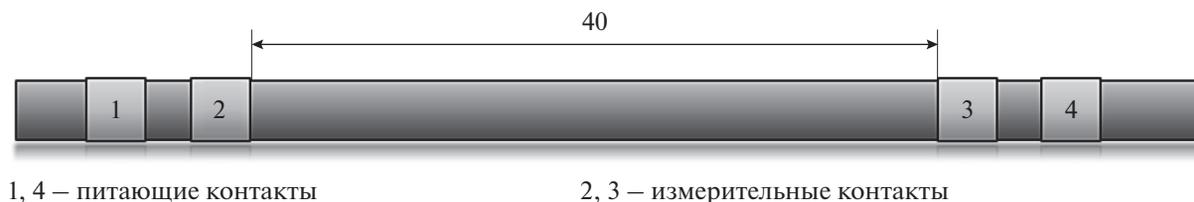
4. Нагнетанием избыточного давления изнутри мембраны при погружении в жидкость.

#### *Измерение сопротивления*

Для установления возможности использования резистивного нагрева изготовленных мембран измеряли сопротивление четырехконтактным методом в режиме постоянного тока с использованием потенциостата/гальваностата Bio-Logic SP-240 (Bio-Logic SAS, Франция) и программного обеспечения EC-Lab<sup>®</sup>. Исследовали образцы с плотным газонепроницаемым слоем и без него, чтобы оценить его вклад в общее активное сопротивление. Для проведения эксперимента на края измеряемой области ( $l = 40$  мм) наносили платиновую пасту на двух участках и закрепляли измерительные и питающие платиновые контакты (схема на рис. 3). Исследуемый образец помещали в трубчатую печь и производили нагрев. Измерения проводили в диапазоне температур 500–800°C, с шагом 100°.

#### *Измерение механической прочности*

Серию измерений проводили с использованием универсальной испытательной машины Instron 5944 (ITW, США) (3-Т изгиб трубки, база 20 мм, скорость 0.25 мм/мин). В связи тем, что в ПО установки отсутствует расчетная форма для трубки, была выбрана наиболее близкая по форме модель – цилиндр. Для получения искомого зна-



1, 4 – питающие контакты

2, 3 – измерительные контакты

Рис. 3. Схема измерения сопротивлений.

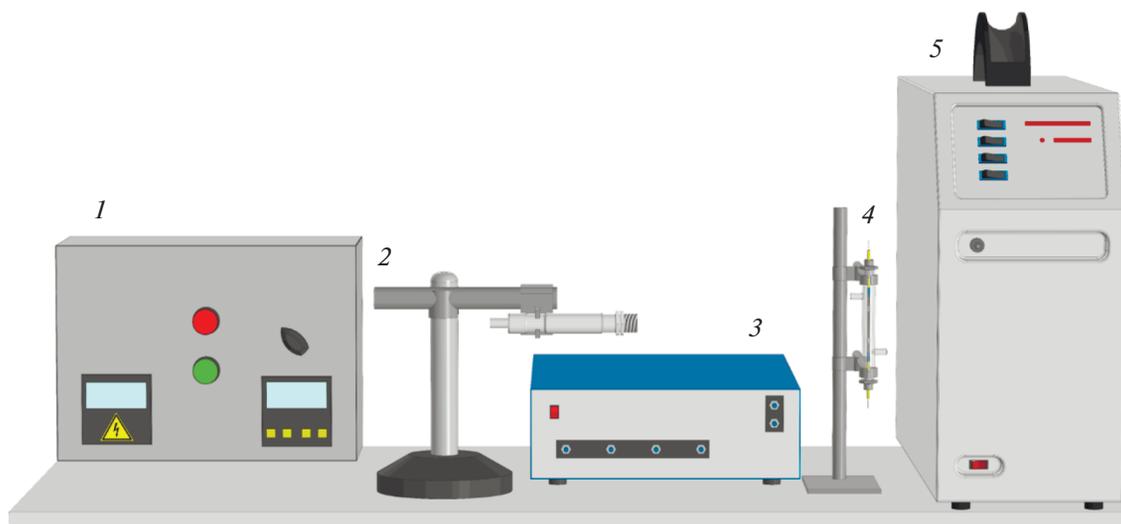


Рис. 4. Установка для изучения высокотемпературной кислородной проницаемости мембран: 1 – источник тока, 2 – пирометр, 3 – смеситель газов, 4 – реактор, 5 – масс-спектрометр.

чения полученные данные были пересчитаны на форму трубки, согласно уравнению:

$$\sigma_{\text{тр}} = \sigma_{\text{шил}} \frac{D^4}{D^4 - d^4}, \quad (2)$$

где  $D$  – внешний диаметр трубки, мм;  $d$  – внутренний диаметр трубки, мм;  $\sigma_{\text{шил}}$  – экспериментальное напряжение разрушения, МПа.

#### Измерение высокотемпературной кислородной проницаемости

Для измерений кислородной проницаемости микротрубчатых кислород-проницаемых мембран состава LSCFM5 использовали установку, принципиальная схема которой представлена на рис. 4.

Для проведения экспериментов мембраны герметизировали термостойким керамическим клеем с двух сторон, на некотором отдалении от краев мембраны наносили токопроводящее покрытие из серебряной пасты и закрепляли контакты из платиновой проволоки, после этого по-

мещали в герметичный кварцевый реактор (4). Внутри мембраны на протяжении эксперимента подавали аргон, а с внешней стороны смесь аргона и кислорода в различных соотношениях в режиме противотока, скорости потоков  $J_{\text{in}} = 50$  мл/мин и  $J_{\text{out}} = 150$  мл/мин были подобраны ранее экспериментально. Газы подавали с помощью газового смесителя УФПГС-4 (3) (СоЛЮ, Россия). Реактор располагали горизонтально, продувочный газ подавали через нижний патрубок для сглаживания градиента температуры по длине реактора. Нагрев осуществляли пропусканием через мембрану переменного электрического тока с помощью источника (1). Контроль температуры осуществляли с помощью ИК-пирометра с обратной связью IGA 300 (2) (IMPAC, Германия). Скорость нагрева  $V_{\text{нагр}} = 350^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Концентрацию прошедшего через мембрану кислорода отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра (5). Эксперимент проводили в диапазоне температур  $600\text{--}950^\circ\text{C}$  в изобарическом режиме (парциальное давление кислорода с питающей стороны  $0.2$  атм).

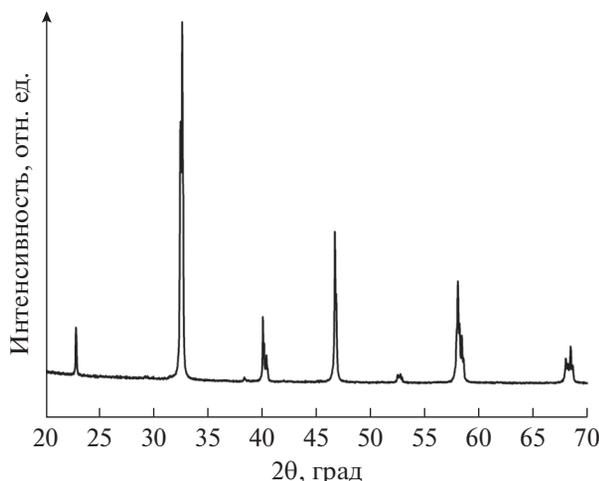


Рис. 5. Рентгенограмма LSCFM5, полученная при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Результаты рентгенофазового анализа

Согласно данным РФА, температура спекания 1300°C является достаточной для получения монофазного продукта LSCFM5 (рис. 5) со структурой гексагонального перовскита (пространственная группа  $R\bar{3}c$ , параметр решетки  $a = b = 5.5205 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.414 \text{ \AA}$ ), что согласуется с литературными данными по составу LSCF [3].

### Данные микроструктурных исследований

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 6), мембраны, изготовленные методом низкотемпературной фазовой инверсии, имеют развитую finger-like (англ.) структуру и обладают высокой открытой пористостью. Геометрически оцененная относительная пористость составляет порядка 50%. Мембраны, полученные нанесением внешнего газоплотного слоя, сохраняют исходную объемную микроструктуру, толщина газоплотного слоя  $h \approx 45 \text{ мкм}$ .

### Сопротивление микротрубчатых мембран

По данным измерений сопротивлений материала LSCFM5 на постоянном токе (рис. 7) установлено, что материал возможно применять в случае резистивного нагрева мембран, однако следует уделить внимание выбору контактов (в некоторых случаях сопротивление мембраны может быть сравнимо или меньше). Также наблюдали, что сопротивление в диапазоне температур 500–800°C слабо зависит от плотности материала. Различия абсолютных значений сопротивлений обусловлены отличиями в геометрии исследуемых образцов. В сравнении полученных

величин  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCFW2) – одним из перспективных катодных материалов, показано, что образцы LSCFM5 с родственной микроструктурой обладают на порядок меньшим сопротивлением (10 Ом для BSCFW2 и 1.07 Ом для LSCFM5).

### Прочностные характеристики

Согласно данным, полученным при испытаниях на механическую прочность серии идентичных мембран, среднее усилие, необходимое для разрушения изготовленных образцов, составило 49.75 МПа (рис. 8). Выполнив корректирующие расчеты, согласно уравнению (2), с поправкой на реальную геометрию мембраны, нашли реальное значение усилия разрушения, а именно 54.87 МПа.

### Кислородная проницаемость мембран LSCFM5

Аттестация мембран LSCFM5 была проведена путем изучения высокотемпературной кислородной проницаемости (рис. 9).

Исходя из полученных данных (рис. 9), кислородные потоки лимитируются не объемной диффузией кислорода, а реакциями его переноса на поверхности мембраны, что наблюдается во всем диапазоне температур. Об этом свидетельствует отсутствие преломлений линеаризации кислородных потоков в координатах Аррениуса, а также характерное значение энергии активации  $E_a = 112 \pm 4 \text{ кДж/моль}$  (для процессов, лимитированных объемной диффузией  $E_a \approx 50 \text{ кДж/моль}$ ). Установленная лимитирующая стадия коррелирует с литературными данными, согласно которым процесс переноса кислорода для мембран на основе LSCF протекает в кинетической области, если толщина мембраны не превышает 62 мкм (для температур до 950°C) [3], тогда как толщина газоплотного слоя мембран, исследуемых в данной работе, составляет 45 мкм. Абсолютные значения потоков согласуются с литературными данными для недопированного молибденом состава ( $\sim 0.8 \text{ мл/}(\text{мин см}^2)$  для LSCF и  $0.8 \text{ мл/}(\text{мин см}^2)$  для LSCFM5) [3] при аналогичных условиях эксперимента (950°C и  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ атм}$ ), что наряду с более высокой электронной проводимостью LSCFM5 [23] указывает на положительное влияние модификации молибденом.

Таким образом, разработанная методика изготовления пористых заготовок из материала СИЭП-оксида полезна для изготовления катод-несущих основ, а модифицированный состав LSCFM5 является перспективным катодным материалом ввиду своей высокой электронной проводимости и наличия ионной проводимости в высокотемпературной области.

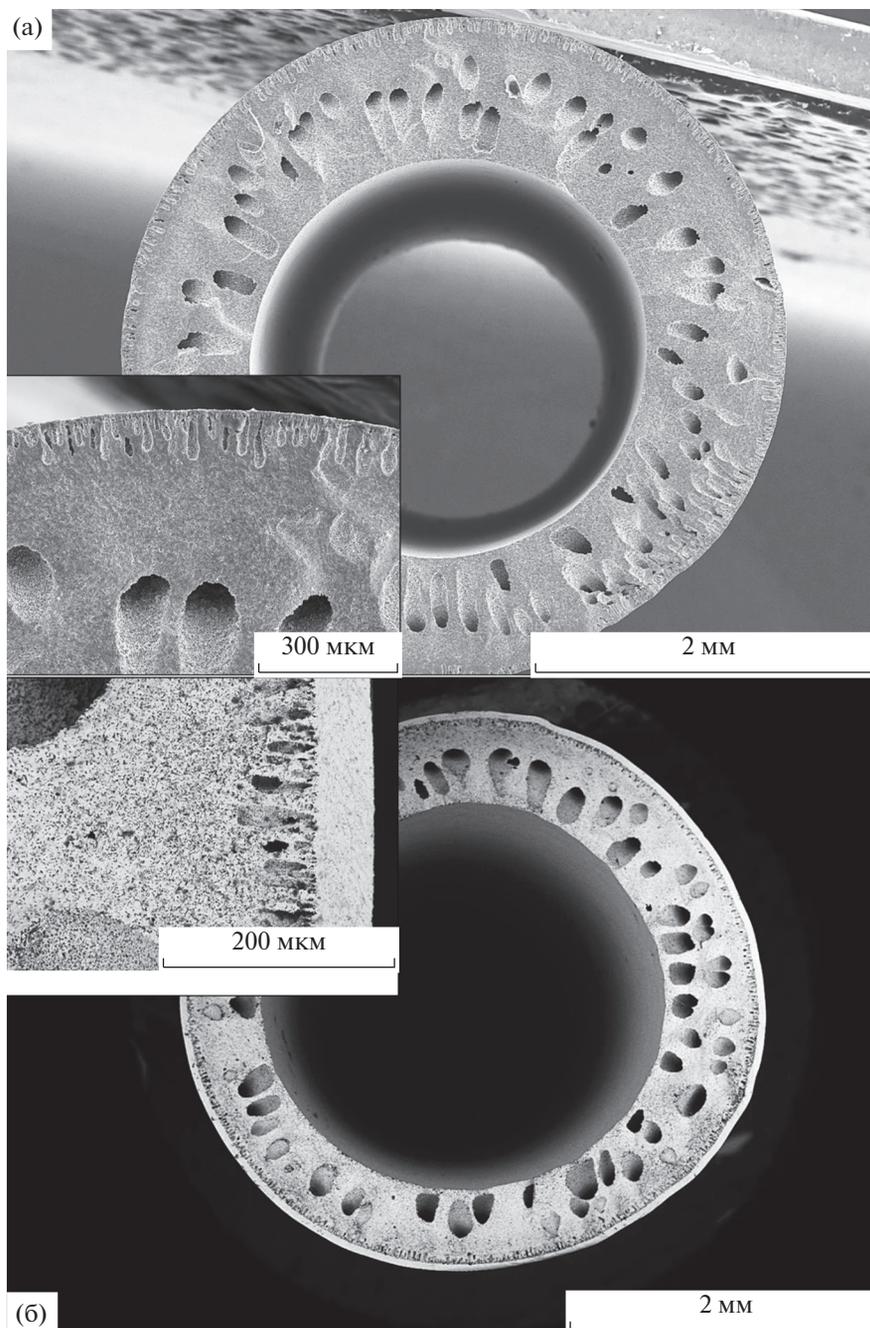


Рис. 6. СЭМ поперечного слома (а) пористых и (б) газоплотных мембран LSCFM5. Вставка: внешняя граница.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящей работе впервые получены микротрубчатые мембраны состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  использованием низкотемпературной фазовой инверсии и dip-coating. Установлено, что предложенный метод позволяет получать газонепроницаемые, прочные, геометрически правильные образцы с возможностью контроля толщины (изменение количества нанесений и вязкости пасты) газоплотного

слоя. Экспериментально показано, что допирование  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  катионами Mo ( $\text{Mo}^{6+} = 0.05$ ) не оказывает негативного влияния на возможность использования резистивного нагрева мембран и не снижает кислородную проводимость относительно литературных данных по базовому составу. Данные проведенной работы позволяют рассматривать предлагаемую стратегию модификации микротрубчатых мембран как перспективную.

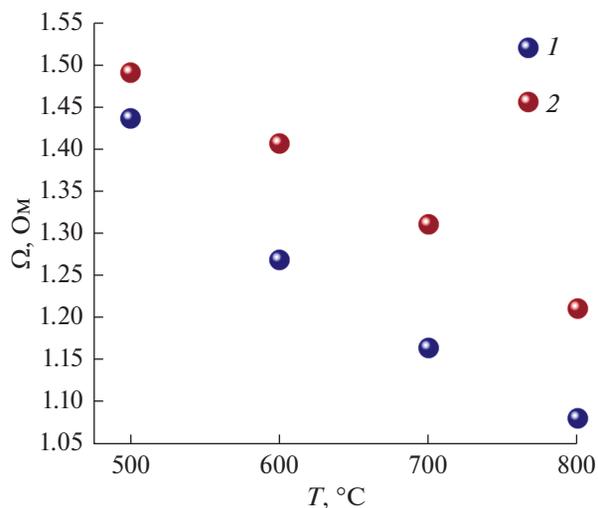


Рис. 7. Зависимости сопротивлений от температуры образцов LSCFM5: 1 – данные для газоплотного образца; 2 – для образца с открытой пористостью.

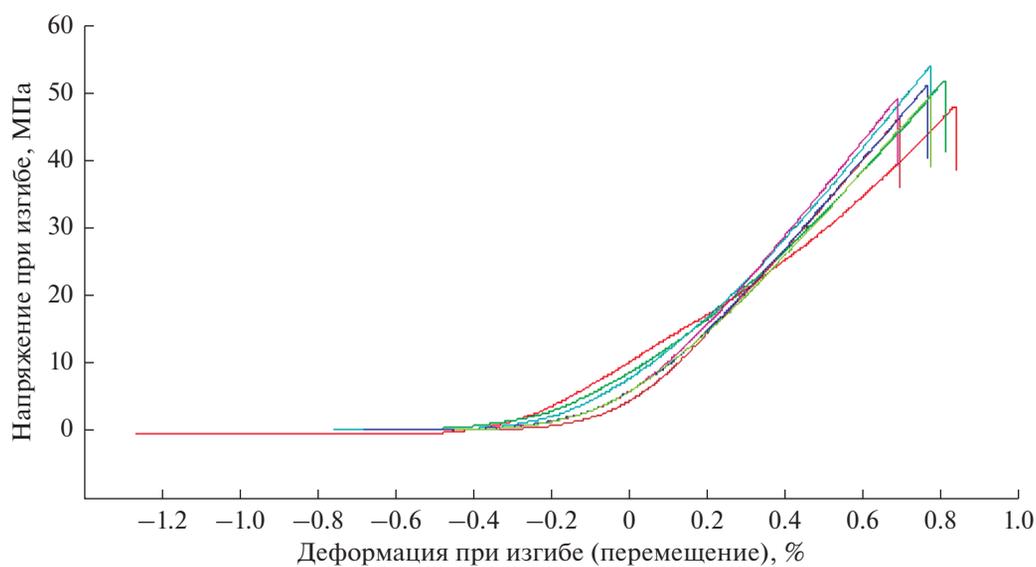


Рис. 8. Результаты испытаний на механическую прочность. Данные представлены для серии из 7 измерений.

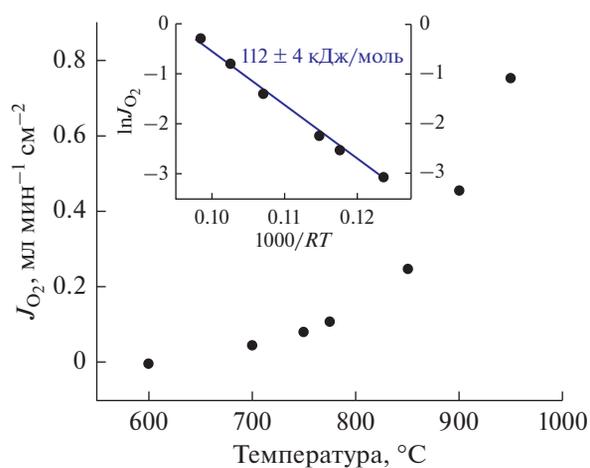


Рис. 9. Данные высокотемпературной кислородной проницаемости. Вставка: Аррениусовская зависимость кислородных потоков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-543025.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teraoka, Y., Zhang, H.M., Furukawa, S., and Yamazoe N., Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1985, p. 1743.
2. Shao, Z. et al., Investigation of the permeation behavior and stability of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  oxygen membrane, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 172, p. 177.
3. Asadi, A.A. et al., Preparation and oxygen permeation of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LSCF) perovskite-type membranes: experimental study and mathematical modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, vol. 51, no. 7, p. 3069.
4. Belenkaya, I.V., Matvienko, A.A., and Nemudry, A.P., Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$  doped with highly charged Nb/Ta (V) cations, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 46, p. 23240.
5. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., and Lin, Y.S., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.* 2008, vol. 320, p. 13.
6. Marques, F.M.B., Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Shaula, A.L., Kovalevsky, A.V., and Yaremchenko, A.A., Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ion.*, 2006, vol. 177, p. 1697.
7. Pei, S., Kleefisch, M., Kobylinski, T.P., Faber, J., Udovich, C.A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R.L., and Poeppel, R.B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, vol. 30, p. 201.
8. Ten Elshof, J.E., van Hassel, B.A., and Bouwmeester, H.J.M., Activation of methane using solid oxide membranes, *Catal. Today*, 1995, vol. 25, p. 397.
9. Leo, A., Liu, Sh., and Diniz da Costa, J.C., Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2009, vol. 3, p. 357.
10. Mahato, N. et al., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
11. Popov, M. P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ion.*, 2017, vol. 312, p. 73.
12. Wang, H., Cong, Y., and Yang, W., Oxygen permeation study in a tubular  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  oxygen permeable membrane, *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 210, no. 2, p. 259.
13. Yang, N.T., Kathiraser, Y., and Kawi, S., A new asymmetric  $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$  perovskite hollow fiber membrane for stable oxygen permeability under reducing condition, *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 428, p. 78.
14. Othman, M.H.D. et al., High-performance, anode-supported, microtubular SOFC prepared from single-step-fabricated, dual-layer hollow fibers, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 21, p. 2480.
15. Pusz, J., Mohammadi, A., and Sammes, N.M., Fabrication and performance of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, 2006, vol. 3, p. 482.
16. Mahata, T. et al., Fabrication of Ni-YSZ anode supported tubular SOFC through iso-pressing and co-firing route, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2012, vol. 37, no. 4, p. 3874.
17. Zhang, L. et al., Fabrication and characterization of anode-supported tubular solid-oxide fuel cells by slip casting and dip coating techniques, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, no. 2, p. 302.
18. Bouwmeester, H.J. and Gellings, P.J., *The CRC handbook of solid-state electrochemistry*, 1997, no. 544.6 CRC, p. 481.
19. Orlovskaya, N., Browning, N., and Nicholls, A., Ferroelasticity and hysteresis in mixed conducting perovskites, *Acta Mater.*, 2003, vol. 51, p. 5063.
20. Lein, H.L. et al., Mechanical properties of mixed conducting  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) materials, *J. Solid State Electrochem.*, 2006, vol. 10, p. 635.
21. Savinskaya, O. and Nemudry, A., Oxygen transport properties of nanostructured  $SrFe_{1-x}Mo_xO_{2.5+3/2x}$  ( $0 < x < 0.1$ ) perovskite, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 269.
22. Belenkaya, I., Matvienko, A., and Nemudry, A., Ferroelasticity of  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskite-related oxide with mixed ion- electron conductivity, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, p. 179.
23. Волошин, Б.В., Кошевой, Е.И., Улихин, А.С., Попов, М.П., Немудрый, А.П. Модификация катодного материала  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  сегнетоактивным катионом молибдена. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 116. [Voloshin, B.V., Koshevoi, E.I., Ulihin, A.S., Popov, M.P., and Nemudryi, A.P., Modifying the  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  Cathodic Material by Ferroactive Molybdenum Cation, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 163.]

УДК 544.6.018.462.4

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОАЛМАЗОВ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ <sup>1</sup>

© 2022 г. Д. В. Алексеев<sup>a, b, \*</sup>, Ю. Г. Матейшина<sup>a, b, c, d, \*\*</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>a, b, c</sup><sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия<sup>c</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия<sup>d</sup>Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

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

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

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

В работе представлены исследования транспортных и электрохимических характеристик твердых композиционных электролитов  $(1-x)(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-xC_{НА}$  (где  $C_{НА}$  – нанодисперсные алмазы марки “УДА-С” с  $S_{уд} = 300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0 < x < 1$ ). Показано, что добавление наноалмазной инертной добавки приводит к увеличению электропроводности ( $\sigma$ ) композиционного электролита на 2 порядка до значения  $1.7 \times 10^{-3} \text{ См/см}$  при  $200^\circ\text{C}$  при  $x = 0.98$ . Теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне концентраций  $0 < x < 0.98$  при температурах  $25\text{--}200^\circ\text{C}$ . Методом циклической вольтамперометрии исследована стабильность композиционных материалов в ячейке  $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$ . Показана принципиальная возможность применения композиционных твердых электролитов с добавками наноалмазов в электрохимических устройствах на примере твердотельного суперконденсатора  $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$ . Таким образом, было продемонстрировано, что наноалмазы могут рассматриваться как эффективная неоксидная добавка в композитные твердые органические электролиты, используемые в электрохимических устройствах.

**Ключевые слова:** тетрафторборат триэтилметиламмония, композиционные твердые электролиты, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857022070039

### ВВЕДЕНИЕ

Органические ионные пластические кристаллы представляют собой новый интересный класс твердых электролитов, в которых вследствие поступательного, вращательного или конформационного движения ионов возможны один или несколько переходов твердое состояние–твердое состояние перед плавлением, что способствует повышенной подвижности ионов в твердом состоянии [1–5]. Высокая пластичность таких систем весьма желательна при использовании в электрохимических устройствах, так как способствует улучшению контакта между электродами и электролитом во время заряда/разряда, когда возможны изменения объема материалов [6]. Однако, транспортные свойства органических

солей в твердом состоянии остаются пока еще слабо изученными. Например, в соединении  $[(C_2H_5)_4N]N(CN)_2$  наблюдается существенное увеличение проводимости при фазовом переходе из фазы I ( $\sim 10^{-8} \text{ См/см}$  при  $240^\circ\text{C}$ ) в фазу II ( $T_{ф.п} \sim 282^\circ\text{C}$ ) до значений  $\sigma \sim 10^{-3} \text{ См/см}$  при  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Предполагается, что крупные катионы случайно разориентируются в фазе I, что приводит к увеличению объема и облегчению транспорта аниона [6]. Было показано, что высокотемпературная фаза  $(C_4H_9)_4NBF_4$  характеризуется значением проводимости по анионам  $\sim 10^{-6} \text{ См/см}$  при  $150^\circ\text{C}$  [7, 8]. Известны способы увеличения проводимости за счет образования дефектов при гетероэпитаксиальном допировании примесями, изменении параметров структуры, гетерогенном допировании нанодисперсными добавками (оксиды, наноалмаз) [9–14]. Попытка увеличить значение проводимости  $(C_4H_9)_4NBF_4$  путем гетерогенного допирования оксидом алюминия привела к росту значений

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

проводимости на 2 порядка до  $7.2 \times 10^{-4}$  См/см при  $150^\circ\text{C}$  [15]. При переходе к органическим солям с несимметричными катионами, например  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  в композитах  $(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , вероятно, происходит взаимодействие двух протонов с полярными группами на поверхности оксида, что приводит к улучшению адгезии. В результате, в твердых композиционных электролитах  $(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит значительное снижение энтальпии и температуры плавления ионной соли с ростом концентрации гетерогенной добавки, что объясняется растеканием ионной соли по поверхности оксида, и резкое увеличение ионной проводимости с  $9.3 \times 10^{-6}$  См/см при  $160^\circ\text{C}$  для чистой соли до максимального значения  $7.0 \times 10^{-3}$  См/см при  $160^\circ\text{C}$  при  $x = 0.6$ . Поведение органической ионной соли в  $(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  типично для композитов, где проводимость осуществляется за счет аморфной фазы, расположенной вдоль границ раздела ионная соль/оксид [16]. Тип носителя заряда в таких системах требует дополнительных исследований. В настоящей работе была предпринята попытка исследования транспортных свойств композиционных электролитов на основе органических солей с несимметричным катионом и инертной добавкой – наноалмазами ( $\text{C}_{\text{НА}}$ ):  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-\text{C}_{\text{НА}}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных твердых электролитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$  ( $x$  – мольная доля,  $0 < x < 1$ ) были взяты тетрафторборат триэтилметиламмония и наноалмазы (детонационные наноалмазы марки “УДА-С” производства ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, удельная поверхность  $S_{\text{уд}} = 300 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г). Тетрафторборат триэтилметиламмония был синтезирован по обменной реакции между хлоридом триэтилметиламмония (Sigma-Aldrich, 97%) и раствором тетрафторборной кислоты (“Реахим”, ч., 42 мас. %,  $\rho = 1.28$  г/мл). Синтез композиционных твердых электролитов осуществлялся методом пропитки [10] в спирте с последующим прогреванием композитов при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение 48 ч, в процессе которого не наблюдалось изменения массы образцов, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между компонентами. Фазовый состав композиционных твердых электролитов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с одномерным детектором Lynx-Eye и  $K_\beta$ -фильтром с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале  $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.0195^\circ$ .

Исследование электропроводности проводили на таблетках диаметром  $d = 6.1\text{--}6.2$  мм и толщиной  $h = 0.5\text{--}1.2$  мм, полученных прессованием

при давлении  $15 \pm 5$  МПа с электродами в виде припрессованного серебряного порошка. Электрические измерения проводили в форвакууме в диапазоне температур  $25\text{--}200^\circ\text{C}$  в режиме ступенчатой изотермы по двухэлектродной схеме с помощью прецизионного измерителя LCR Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот переменного тока 20 Гц–1 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Значения электропроводности рассчитывали для каждой температуры путем анализа годографов импеданса  $-Z'' = f(Z')$ . Результаты обрабатывались в программе EIS Spectrum Analyser.

Электрохимические характеристики модельных электрохимических устройств исследовали с твердым электролитом  $0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$  на таблетках с двумя одинаковыми углеродными электродами, изготовленными с помощью метода горячего прессования в течение 1 ч под давлением 10 МПа при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Для определения электрохимической стабильности в качестве электродов использовалась углеродная ткань (вискозная углеродная ткань “Урал” марки Т-2 производства компании М-Карбо). Измерения проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при  $T = 200^\circ\text{C}$  и скорости изменения напряжения  $v = 5$  мВ/с.

В твердотельном суперконденсаторе (далее  $\text{C}_\text{м}/0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}_\text{м}$ ) в качестве электродов использовалась смесь электролита  $0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$  с мезопористым углеродом  $\text{C}_\text{м}$  (с величиной удельной поверхности  $S_{\text{уд}} \approx 1500$  м<sup>2</sup>/г), синтезированным полимеризацией фенолформальдегидной смолы с добавлением цитрата магния как темплатного агента и дальнейшим термолизом в атмосфере аргона при  $900^\circ\text{C}$  [17]. При приготовлении электрода композиционный твердый электролит смешивали с мезопористым углеродом в объемном соотношении 1 : 1. Циклические вольтамперограммы суперконденсатора  $\text{C}_\text{м}/0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}/\text{C}_\text{м}$  были получены при  $T = 200^\circ\text{C}$  с помощью прецизионного измерительно-питающего устройства ИПУ-01 при значениях скорости развертки потенциала 5 мВ/с, в диапазоне напряжений от  $-1.9$  до 1.9 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовый состав

Все полученные композиты  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$  были исследованы методом РФА в диапазоне  $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$  (рис. 1). Рефлексы, относящиеся к  $\text{C}_{\text{НА}}$ , отмечены на дифрактограммах символом “\*” и наблюдаются лишь на составах, содержащих высокую концентрацию наноалмазов ( $x > 0.5$ ).

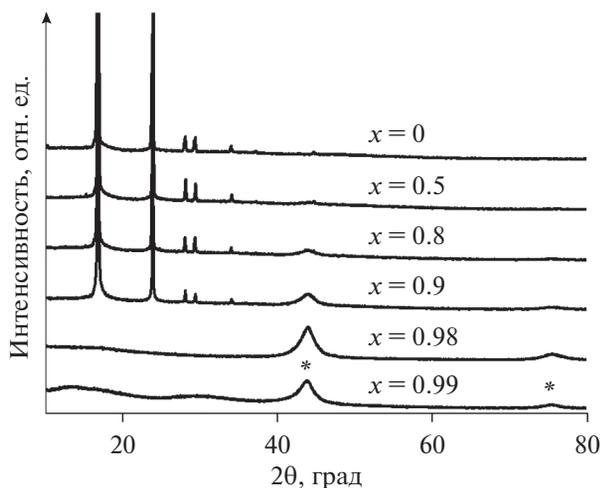


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для композитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ .

Из дифрактограмм видно, что рефлексы тетрафторбората триэтилметиламмония присутствуют на дифрактограммах вплоть до состава с  $x = 0.9$ . Заметного уширения рефлексов, относящихся к фазе соли, на дифрактограммах не наблюдается (рис. 1). Согласно литературным данным, температура плавления чистой соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$  равна  $T_{\text{пл}} = 320^\circ\text{C}$  [18]. При исследовании термических свойств композитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}$ , при температурах в диапазоне  $290\text{--}310^\circ\text{C}$ , начинаются экзотермические процессы, которые могут быть связаны с разложением соли. Вследствие этого, синтез композитов проводили при существенно более низкой температуре  $200^\circ\text{C}$ . Также был проведен эксперимент по исследованию термической стабильности при температуре синтеза. Композит состава  $0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$  был выдер-

жан в течение 48 ч при  $T = 200^\circ\text{C}$ , при этом потерь массы не наблюдалось.

### Транспортные свойства

Полученные композиционные твердые электролиты состава  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$  были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 2а представлены типичные годографы импеданса, полученные для композитов  $0.5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.5\text{C}_{\text{НА}}$  и  $0.1(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.9\text{C}_{\text{НА}}$  при  $150^\circ\text{C}$ .

Годографы импеданса имеют форму слегка деформированного полукруга, в области низких частот наблюдается увеличение импеданса, характерное для эффектов электродной поляризации. Для расчета импеданса была выбрана оптимальная электрическая эквивалентная схема, представленная на рис. 2б и включающая последовательное соединение импеданса электролита, в который входят активное сопротивление  $R_b$  и элемент постоянной фазы (constant phase element)  $\text{CPE}_b$ , и электродного импеданса, описываемого элементом постоянной фазы  $\text{CPE}_e$ . На основании анализа годографов импеданса были рассчитаны значения сопротивления  $R_b$  и проводимости  $\sigma = R_b^{-1}dS^{-1}$  ( $d$  – толщина таблетки;  $S$  – площадь поверхности электрода) при каждой температуре и построены температурные зависимости проводимости.

Аррениусовы зависимости электропроводности композитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$  представлены на рис. 3а.

После предварительного прогрева в вакууме проводимость композитов монотонно возрастает с увеличением температуры и хорошо воспроизводится в циклах нагрев – охлаждение. На рис. 3б

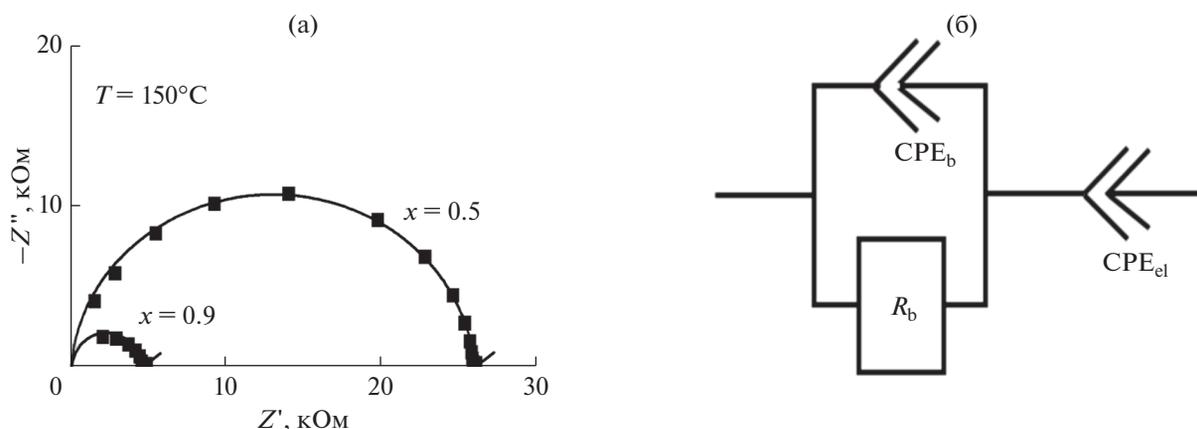


Рис. 2. Годографы импеданса композитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ , где  $x = 0.5, 0.9$  при  $150^\circ\text{C}$  (а). Эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных, где  $R_b$  – объемное сопротивление,  $\text{CPE}_b$  и  $\text{CPE}_e$  – элементы постоянной фазы (б).

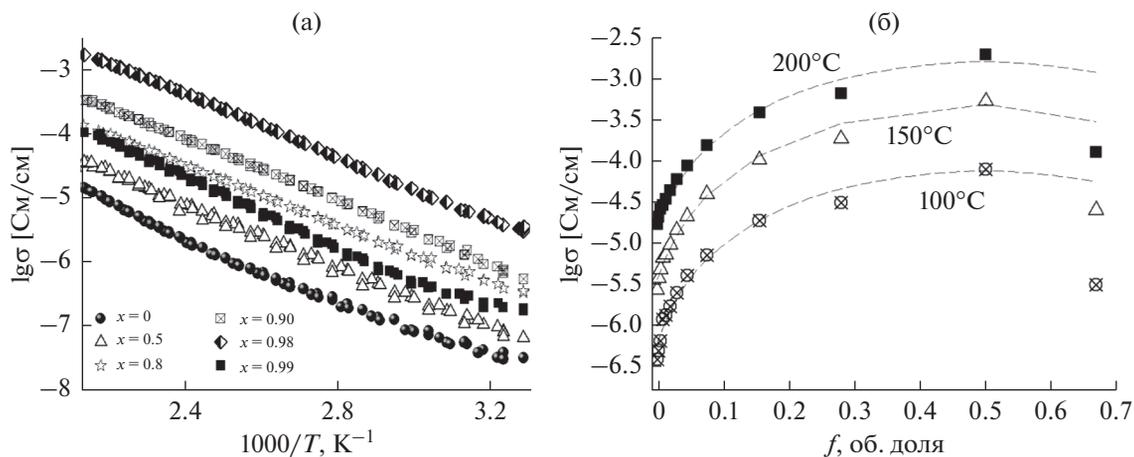


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости композитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$  ( $x$  – мольная доля  $\text{C}_{\text{НА}}$ ) (а) и изменение удельной проводимости композитов  $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$  в зависимости от объемной доли наноалмазов  $\text{C}_{\text{НА}}$  в композитах (б).

представлены зависимости проводимости композитов в зависимости от объемной доли  $\text{C}_{\text{НА}}$  при температурах 100, 150, 200°C. При увеличении концентрации гетерогенной добавки до  $x = 0.98$  (объемная доля  $f = 0.5$ ) происходит монотонное увеличение проводимости. Максимальным значение проводимости,  $\sigma = 1.7 \times 10^{-3}$  См/см при 200°C, наблюдается для композита  $0.02(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.98\text{C}_{\text{НА}}$ . Дальнейшее увеличение концентрации гетерогенной добавки приводит к падению значений проводимости. Обычно максимум проводимости в композиционных твердых электролитах наблюдается в области составов с концентрацией инертной оксидной добавки ~30–60 об. % [10], при которой достигается максимальное значение площади контакта между компонентами композита. Такое значение объемной доли гетерогенной добавки типично для композиционных твердых электролитов [12], проводимость которых обусловлена наличием границ раздела фаз ионная соль/оксид.

Проводимость композиционных твердых электролитов может быть приближенно рассчитана с помощью уравнения смешения [10]

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

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – проводимости чистых фаз ионной соли и добавки соответственно;  $\sigma_s$  – эффективная проводимость соли вблизи контакта фаз;  $f$  – объемная доля добавки. В уравнение (1) входит параметр  $f_s$  – объемная доля областей, обладающих повышенной проводимостью и локализованных вблизи контакта фаз  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4/\text{C}_{\text{НА}}$ . Для статистической смеси компонентов значение  $f_s$  можно оценить с помощью соотношения:  $f_s = (\beta\lambda/L_{\text{НА}})f(1-f) = \gamma f(1-f)$ , где  $\lambda$  – толщина проводящего слоя;  $L_{\text{НА}}$  – размер частиц наноалмазов;

$\beta$  – геометрический фактор [10];  $\gamma = (\beta\lambda/L_{\text{НА}})$ . Параметр  $\alpha(f)$  определяется с помощью линейной зависимости

$$\alpha(f) = \alpha_1(1-f) + \alpha_2f, \quad (2)$$

где параметры  $0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$  определяются морфологией композита. Для описания всех экспериментальных данных необходимо учитывать также температурные зависимости проводимости. Проводимость порошка наноалмазов, измеренная в прижимной двухэлектродной ячейке, составила менее  $10^{-10}$  См/см, поэтому для оценки было принято, что значение  $\sigma_2$  равно  $10^{-10}$  См/см и не зависит от температуры. Для расчета объемной проводимости  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$  ( $\sigma_1$ ) и проводимости межфазных областей ( $\sigma_s$ ) использовались уравнения Аррениуса:

$$\sigma_1 = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (3)$$

$$\sigma_s = \frac{A_s}{T} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $A_1, A_s$  – предэкспоненциальные множители проводимости,  $E_1, E_s$  – соответствующие значения энергии активации. Аппроксимация данных проводилась в программе MathCad 14.0. В результате были оценены следующие параметры:  $A_1, E_1, A_s, E_s, \gamma, \alpha_1, \alpha_2$ , достаточные для получения теоретических зависимостей проводимости во всей исследованной области концентраций и температур. Расчетные параметры, полученные аппроксимацией, приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 3б, теоретические кривые (линии) удовлетворительно описывают экспериментальные данные (символы) в интервале тем-

**Таблица 1.** Значения параметров, используемых для описания проводимости композитов  $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-C_{НА}$ , полученные подгонкой теоретических зависимостей (1)–(4) под экспериментальные значения проводимости

Параметр	Значение
$\lg(A_1, \text{См/см})$	$6.0 \pm 0.4$
$E_1, \text{эВ}$	$0.66 \pm 0.02$
$\lg(A_S, \text{См/см})$	$1.9 \pm 0.4$
$E_S, \text{эВ}$	$0.60 \pm 0.02$
$\gamma$	$1.8 \pm 0.1$
$\alpha_1$	$0.40 \pm 0.01$
$\alpha_2$	$0.60 \pm 0.02$

ператур 25–200°C во всем концентрационном диапазоне наноалмазов.

#### Электрохимические свойства

Методом циклической вольтамперометрии были определены пределы электрохимической стабильности твердого электролита состава  $0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}$ . Изготовленные с помощью метода горячего прессования твердотельные электрохимические ячейки  $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$  с электродами из углеродной ткани исследовались при температуре 200°C в диапазоне напряжений от 0 до 3 В при скорости развертки напряжения 5 мВ/с.

По данным циклической вольтамперометрии, представленным на рис. 4а, видно, что в ячейке с графитовой тканью при увеличении напряжении выше 1.9 В наблюдается рост тока, связанный с электрохимическим разложением электролита. Наблюдаемое значение напряжения разложения

несколько ниже соответствующих значений для  $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ , находящегося в виде ионной жидкости [19], что может быть связано с наличием примесей, содержащихся в реагентах, используемых для получения тетрафторбората триэтилметиламмония.

Для исследования возможности практического использования композитов в качестве электролита для твердотельных суперконденсаторов была изготовлена симметричная ячейка  $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$  с электродами из мезопористого углерода  $C_M$ .

Для симметричной ячейки с идентичными электродами, одинаковыми по массе, величины накопленного заряда и емкости определялись по формулам (5) и (6):

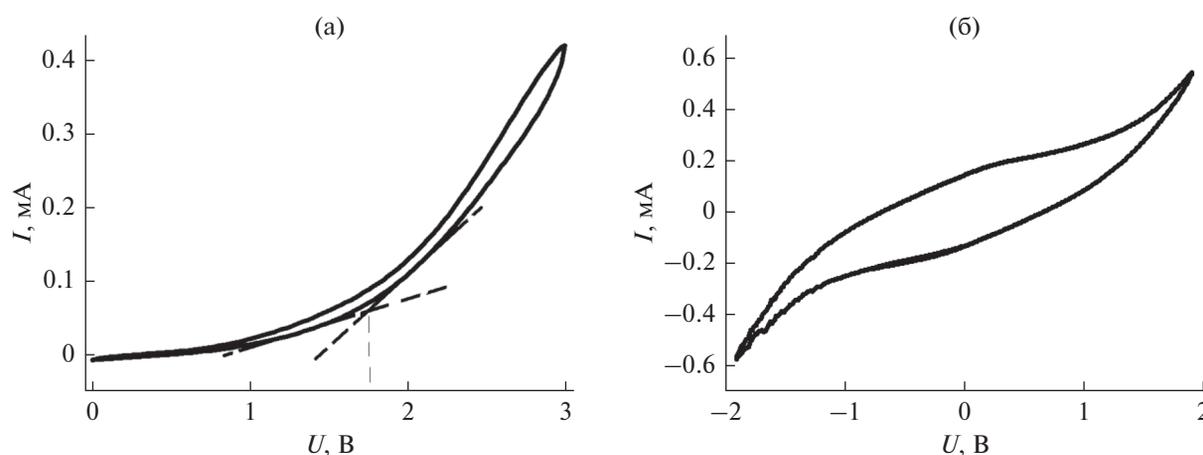
$$\Delta Q = \frac{1}{v} \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU, \quad (5)$$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta Um} = \frac{2I}{vm}, \quad (6)$$

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

Методом циклической вольтамперометрии были проведены исследования ячейки  $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$  при  $T = 200^\circ\text{C}$  и скоростях развертки напряжения 5, 10, 100 мВ/с. Типичная вольтамперограмма, полученная при скорости развертки напряжения  $v = 5$  мВ/с, представлена на рис. 4б. Значения удельной емкости, измеренные при разных скоростях развертки напряжения, представлены в табл. 2.

Относительно низкое значение емкости, полученное для углеродного материала в твердотельных ячейках  $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$ ,



**Рис. 4.** Вольтамперограммы, полученные для симметричных ячеек  $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$  (а),  $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$  (б), где  $C_M$  – мезопористый углерод, при  $v = 5$  мВ/с.

**Таблица 2.** Зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала

Скорость развертки потенциала $v$ , мВ/с	Удельная емкость $C$ , Ф/г
100	$4 \pm 1$
50	$8 \pm 2$
10	$23 \pm 4$
5	$40 \pm 7$

обусловлено недостаточно плотным контактом между мезопористым углеродом и ионной солью, что является типичной проблемой при работе твердотельных суперконденсаторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были впервые исследованы транспортные свойства твердых композиционных электролитов  $(1-x)(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-xC_{НА}$  ( $0 < x \leq 0.99$ ) в широком диапазоне концентраций. Было показано, что значение проводимости проходит через максимум с ростом концентрации наноалмазов. Максимальным значением проводимости характеризуется состав  $0.02(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.98C$  ( $\sigma = 1.7 \times 10^{-3}$  См/см при  $200^\circ C$ ). Проведены исследования электрохимической стабильности, проведенные с помощью метода ЦВА в ячейках  $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$  с электродами из углеродной ткани. Показано, что композиционный твердый электролит стабилен в области напряжений до 1.9 В. Методом циклической вольтамперометрии исследован твердотельный суперконденсатор  $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$  с электродами из мезопористого углерода при температуре  $T = 200^\circ C$  и значениях скорости развертки напряжения 5–100 мВ/с. Значение емкости углеродного материала в твердотельном суперконденсаторе  $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$  составило 40 Ф/г при  $v = 5$  мВ/с.

Таким образом, в работе впервые были исследованы транспортные свойства, электрохимическая стабильность и проведены первые эксперименты, направленные на создание твердотельных устройств на основе нового типа композиционных твердых электролитов  $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-C_{НА}$  с неоксидной добавкой из наноалмазов  $C_{НА}$ . Продемонстрирована принципиальная возможность использования этих электролитов в твердотельных электрохимических устройствах.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- MacFarlane, D.R. and Forsyth, M., Plastic crystal electrolyte materials: new perspectives on solid state ionics, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, nos. 12–13, p. 957.
- Every, H.A., Bishop, A.G., MacFarlane, D.R., Oradd G., and Forsyth, M., Room temperature fast-ion conduction in imidazolium halide salts, *J. Mater. Chem.*, 2001, vol. 11, p. 3031.
- Asayama, R., Kawamura, J., and Hattori, T., Phase transition and ionic transport mechanism of  $(C_4H_9)_4NI$ , *Chem. Phys. Letters*, 2005, vol. 414, p. 87.
- Hayasaki, T., Hirakawa, S., and Honda, H., Investigation of new ionic plastic crystals in tetraalkylammonium tetrabutylborate, *Z. Naturforsch.*, 2014, Bd 69a, S. 433.
- Matsumoto, K., Harinaga, U., Tanaka, R., Koyama, A., Hagiwara, R., and Tsunashima, K., The structural classification of the highly disordered crystal phases of  $[N_n][BF_4]$ ,  $[N_n][PF_6]$ ,  $[P_n][BF_4]$ , and  $[P_n][PF_6]$  salts ( $N_n^+$  = tetraalkylammonium and  $P_n^+$  = tetraalkylphosphonium), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 23616.
- Pringle, J.M., Howlett, P. C., MacFarlane, D. R., and Forsyth, M., Organic ionic plastic crystals: recent advances, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 2056.
- Uvarov, N.F., Iskakova, A.A., Bulina, N.V., Gerashimov, K.B., Slobodyuk, A.B., and Kavun, V.Ya., Ion Conductivity of the Plastic Phase of the Organic Salt  $[(C_4H_9)_4N]BF_4$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 491.
- Iskakova, A.A., Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerashimov, K.B., and Mateyshina, Yu.G., Tetrabutylammonium Salts  $(C_4H_9)_4N]BF_4$  and  $[(C_4H_9)_4N]Br$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 880.
- Иванов-Шиц, А.К., Мулин, И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб: Изд-во СПбУ, 2010. 1000 с. [Ivanov-Schitz, A.K. and Murin, I.V., Solid state ionics (in Russian), St. Petersburg: S.-Peterburg. Univ, 2010. 1000 p.]
- Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд. СО РАН, Новосибирск, 2008. 258 с.* [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2008. 258 p.]
- Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Mateyshina, Yu.G., Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy Synthesis, Characterization and Applications, in *A volume in Advanced Nanomaterials*, Vladislav A. Sadykov Ed., Amsterdam: Elsevier Sci. Ltd., 2019, p. 587.
- Mateyshina, Y.G., Alekseev, D.V., and Uvarov, N.F., Ionic Transport in  $CsNO_2$ -Based Nanocomposites with Inclusions of Surface Functionalized Nanodiamonds, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, p. 414.
- Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., and Uvarov, N.F., Transport Properties of  $LiClO_4$ -Nanodiamond Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1037.

14. Mateyshina, Yu., Alekseev, D., and Uvarov, N., The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, *Materials Today:Proceedings*, 2020, p. 373.
15. Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Ionic Conductivity of Composite Solid Electrolytes  $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1015.
16. Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakov, A.A., and Mateishina, Yu.G., Physicochemical Properties of  $(CH_3)_2NH_2Cl-Al_2O_3$  Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 834.
17. Синельникова, Ю.Е. Синтез мезопористых углеродных материалов *Тез. Докл. 30 Зимней Школы по химии твердого тела*, Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2021. С. 34. [Sinelnikova, Yu.E., Synthesis of mesoporous carbon materials, Title, *30 Winter School on Solid State Chemistry* (in Russian), Yekaterinburg: UrFU Publ. House, 2021, p. 34.]
18. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9920428.html?rid=a29b7e9c-4a03-4317-93e5-87d937aecc15>
19. Galinski, M., Lewandowski, A., and Stepniak, I., Ionic liquids as electrolytes: A critical review, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 5567.

УДК 544.6+544.2

## ПОСЛОЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО АНОДА NiO/CGO ДЛЯ ТОТЭ СТРУЙНОЙ 3D-ПЕЧАТЮ В КОМБИНАЦИИ С ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ<sup>1</sup>

© 2022 г. А. С. Багишев<sup>a</sup>, И. М. Мальбахова<sup>a, \*</sup>, А. М. Воробьев<sup>a</sup>, Т. А. Борисенко<sup>a</sup>,  
А. Д. Асмедьянова<sup>a, b</sup>, А. И. Титков<sup>a</sup>, А. П. Немудрый<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 01.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

В данной работе был разработан состав пасты для печати ТОТЭ-анода на основе наноразмерных оксида никеля и оксида церия, стабилизированного оксидом гадолиния, для струйной 3D-печати с последующим лазерным и термическим спеканием. Были определены параметры анодной пасты, такие как распределение частиц по размерам, вязкость. Была произведена печать образца анода для ТОТЭ с помощью лабораторного 3D-принтера, оборудованного дозирующей системой для струйной печати и модулем для лазерной обработки. Проведены эксперименты по печати трехмерных тестовых объектов с использованием разработанной керамической пасты. Полученные образцы были изучены комплексом физико-химических методов для определения морфологических и структурных характеристик.

**Ключевые слова:** топливные элементы, водород, 3D-печать, аддитивные технологии

**DOI:** 10.31857/S0424857022070040

### ВВЕДЕНИЕ

Ввиду истощения традиционных энергоресурсов и их растущей стоимости, с каждым годом все сильнее возрастает потребность в альтернативных источниках энергии и энергоустановках на их основе, обеспечивающих сокращение выброса углерода в окружающую среду. Водород и топливные элементы (ТЭ), преобразующие химическую энергию в электричество, были признаны перспективной технологией в будущей энергетической инфраструктуре. Прямое преобразование энергии с помощью топливных элементов обладает такими преимуществами, как более высокий КПД и низкий уровень выбросов по сравнению с классическими процессами сжигания топлива [1]. Существуют различные типы ТЭ, которые могут быть использованы в широком спектре приложений от портативных устройств небольшого размера до стационарных источников питания. В настоящее время одними из наиболее распространенных типов ТЭ являются твердооксид-

ные топливные элементы (ТОТЭ), которые используются в крупномасштабных стационарных приложениях из-за высокой эффективности использования электроэнергии, высокой устойчивости к загрязнениям, большой вариативности в выборе топлива [2]. Одним из ключевых факторов, ограничивающих текущее развитие ТОТЭ, является технологическая сложность производства. Производство ТОТЭ является многостадийным процессом, что требует больших временных и денежных затрат и не обеспечивает должной воспроизводимости [2]. Кроме того, точные геометрические размеры и сложная микроструктура, которая требуется для обеспечения высоких электрохимических характеристик, а также большая удельная поверхность, необходимая для увеличения массопереноса и минимизации различных поляризационных потерь, не могут быть получены классическими методами изготовления ТОТЭ, такими как литье и экструзия. Таким образом, разработка новых подходов для изготовления ТОТЭ, обеспечивающих сокращение числа производственных стадий, снижающих денежные и временные затраты, и вместе с тем предоставляющих гибкость архитектуры и микро-

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

структуры готового изделия, является актуальной задачей [1].

С ростом спроса на рынке и технологического развития промышленности аддитивные технологии (АТ) активно начали применяться в таких областях, как строительство, медицина и энергетика [6], а в последнее десятилетие — для производства керамических изделий, в том числе элементов ТОТЭ [3]. Данный класс производственных технологий позволяет производить сложные трехмерные структуры, которые либо трудно, либо невозможно изготовить с использованием традиционных подходов, таких как экструзия и литье [4, 5].

Уникальные возможности 3D-печати, такие как высокая автоматизация процесса, низкие потери материала в процессе изготовления, возможность программируемого изготовления деталей со сложной иерархической структурой, позволяют значительно облегчить как технологический процесс изготовления ТОТЭ, так и улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики топливных элементов. В настоящее время методы 3D-печати, применяемые для получения керамических изделий, включают построение изделия методом послойного наплавления расплавленной композитной нити (FDM), селективное лазерное спекание/плавление (SLS/SLM), стереолитографию (SLA) и другие [2]. Работы по 3D-печати ТОТЭ в основном посвящены формированию электролит-поддерживаемых топливных элементов и, в частности, печати самого электролита. Так, в работе [2] внимание уделяется получению плотного электролита из оксида циркония (8YSZ), стабилизированного оксидом иттрия (8 мол. %), с помощью технологии 3D-печати, основанной на послойной цифровой обработке светом ванны фотополимера, содержащего керамический наполнитель. Электрохимические характеристики симметричной ячейки Ag—GDC/YSZ/Ag—GDC с напечатанным электролитом сравнимы с аналогичной ячейкой, полученной методом сухого прессования. Lomborg и др. [7] изготовили ТОТЭ методом многостадийной печати. Изначально методом SLS изготавливался несущий электролит из оксида циркония (8YSZ), стабилизированного оксидом иттрия (8 мол. %). На полученный электролит методом струйной печати с последующей лазерной постобработкой тонкими полосками был нанесен никелевый анод.

Несмотря на то, что существует достаточное количество работ, посвященных печати электролит-несущего ТОТЭ, в литературе почти не представлено работ по 3D-формированию анод-несущего ТОТЭ. При этом, в настоящий момент при разработке конкурентоспособных ТОТЭ предпочтение отдается анод-несущим топливным элементам ввиду низких омических потерь, связанных

с толщиной электролита, что позволяет снизить рабочую температуру и повысить производительность. Более низкая рабочая температура значительно снижает деградацию (связанную с коррозией вспомогательного оборудования для доставки реагентов и неблагоприятным воздействием на ячейку), тем самым увеличивая срок службы топливного элемента [8].

В данной работе было проведено послойное формирование несущего анода методом прямой струйной печати (DIW) с последующей селективной лазерной обработкой, интегрированной в 3D-принтер. Прямая струйная печать — это метод, основанный на капельном инжектировании дозирующей головкой суспензий или чернил для последовательного формирования единичного слоя или послойном формировании трехмерного объекта [4]. В качестве материала для изготовления анода в работе использовали композит NiO/CGO. Оксид церия, допированный оксидом гадолиния (CGO), отличается высокой проводимостью и стабильностью к CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, и поэтому признан ведущим электролитным материалом для использования в средне- и низкотемпературных ТОТЭ [9]. Использование кермета на основе никеля (который возникает во время эксплуатации ТОТЭ при восстановлении NiO) и CGO позволяет достичь достаточной электронной проводимости для избегания электрических потерь. Кроме того, введение CGO предотвращает спекание частиц Ni и позволяет выравнивать коэффициент теплового расширения между анодным и электролитным слоями [10]. Согласно литературным данным [10], оптимальным соотношением фаз в керамике NiO/CGO является 60/40 мас. %.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы для пасты*

Для синтеза композитных материалов использовали оксид никеля(II) (SOFCMAN, Китай, ≥99.5%), оксид церия, стабилизированный оксидом гадолиния 10 мол. % CGO10 (SOFCMAN, Китай, ≥99.5%), терпинеол (Aldrich, США, ≥97%), полимер VariPlus (Evonik Operations GmbH, Германия), дибутилфталат DBF (ОАО “Лакокраска”, ГОСТ 8728–88 с изм. № 1).

### *Методика получения пасты для печати*

Для получения композитного материала NiO/CGO проводили предварительное измельчение оксида никеля(II) и CGO в лабораторной погрузочной бисерной мельнице (APS, Германия) с использованием мелющих тел из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия YSZ8 ( $d_{\text{шаров}} = 1.2$  мм). Измельчение проводилось в этаноле, объемное соотношение NiO : спирт : шары

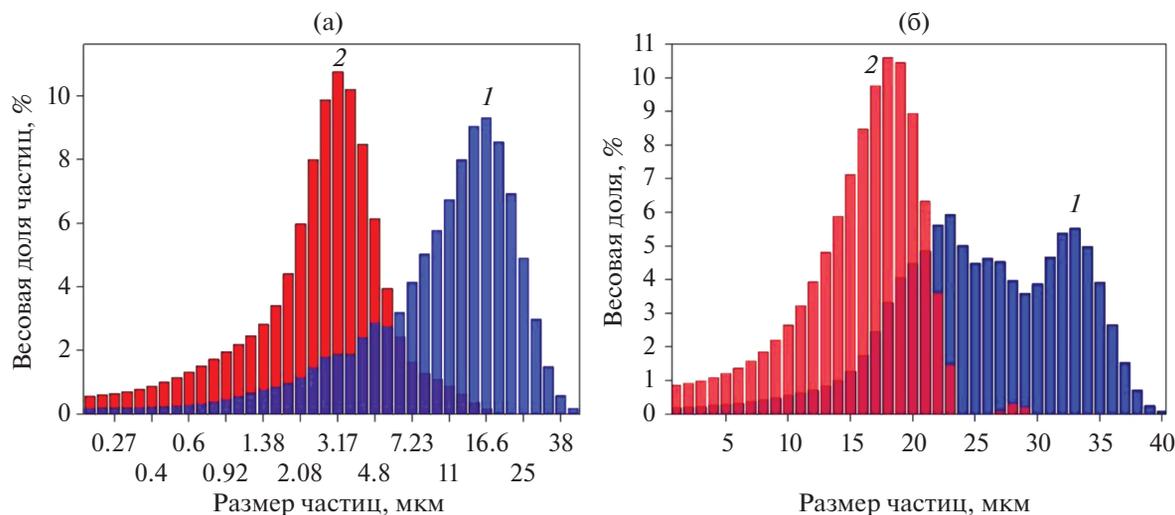


Рис. 1. Распределение частиц по размерам до (1) и после (2) измельчения: а – CGO; б – NiO.

равно 1 : 1.5 : 2. Полученный порошок высушивался в сушильном шкафу при температуре 100°C до полного высыхания.

Для приготовления пасты VariPlus и DBF растворяли в терпинеоле и помещали в бисерную мельницу с мелющими телами (диаметр 1.2 мм), затем порошки NiO и CGO (60/40 мас. %) добавляли и диспергировали при скорости вращения ротора мельницы 4000 об/мин в течение 2 ч, затем пасту отделяли от мелющих тел.

#### Аппаратура и физические методы исследования

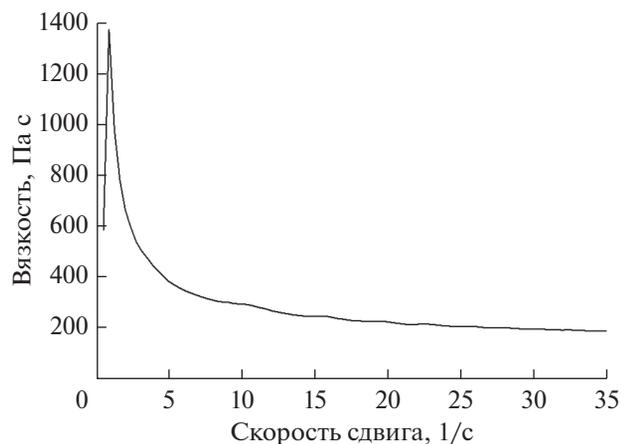
Для печати использовался лабораторный 3D-принтер, изготовленный по индивидуальному заказу. Принтер является гибридным и сочетает в себе возможность использования различных систем дозирования низковязких и высоковязких композиций для прямой струйной печати различных материалов и систему лазерной обработки на основе волоконного лазера, что позволяет проводить обработку каждого слоя. Все эксперименты по печати проводили с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.25 мм (Nordson Corporation, Германия—США). Лазерное спекание напечатанных слоев с помощью волоконного лазера, работающего на длине волны 1.064 мкм в импульсно-периодическом режиме, проводилось в однопроходном режиме с изменяемой мощностью лазера. Длительность и частота лазерного импульса составляли 4 нс и 250 кГц, соответственно; средняя мощность изменялась в диапазоне 0.45–2.7 Вт.

Рентгенограммы (РФА) полученных образцов регистрировались на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением при регистрации одномерным детектором

Lynx—Eye с никелевым фильтром, шаг сканирования 0.02°, время накопления в точке 35.4 с. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония). Вязкость паст измеряли с помощью вискозиметра Brookfield DV3T-RV (Brookfield Engineering Labs Inc., США) в геометрии конус/пластина при 25°C. Для анализа гранулометрического состава использовали лазерный анализатор частиц Microsizer 201 (Microsizer, Россия). Для измерения пикнометрической плотности твердых образцов использовали газовый пикнометр UltraPyc 3000 (Anton Paar, Австрия), в качестве инертного газа-измерителя объема образца использовали гелий. Пористость рассчитывалась путем сравнения пикнометрической плотности с значением теоретической плотности композита NiO/CGO, равной 6.67 г/см<sup>3</sup>. Для определения оптимальных параметров спекания использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Нагрев напечатанного образца осуществлялся в атмосфере 0.2O<sub>2</sub>–0.8Ar со скоростью 5°C/мин до температуры 1000°C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен подбор оптимального времени измельчения порошка оксида никеля(II) и CGO в бисерной мельнице. На рис. 1 представлены распределения частиц по размерам для исходных частиц CGO и NiO (1) и частиц CGO и NiO после измельчения (2). Как видно из гистограмм, исходный порошок CGO имеет мономодальное распределение по размерам, в то время как исходный порошок NiO имеет бимодальное распре-



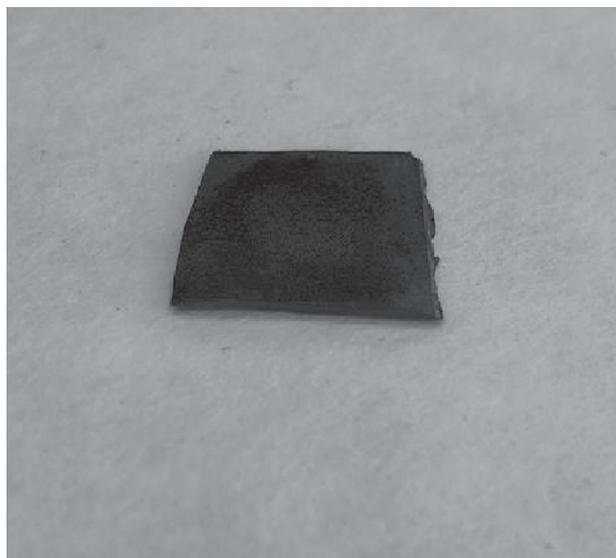
**Рис. 2.** Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для пасты NiO/CGO.

ление по размерам с двумя максимумами при 23 и 33 мкм. Процентильные значения частиц в зависимости от размера для исходных и измельченных NiO и CGO указаны в табл. 1. После обработки в бисерной мельнице распределения по размерам для обоих порошков стали мономодальными, гистограммы значительно смещены влево, что указывает на хорошую степень измельчения (рис. 1а, 1б).

На основе полученного композита NiO/CGO изготавливалась паста с количеством композиционного порошка, равным 60 мас. %. Выбор материалов для пасты осуществлялся по следующим критериям. VariPlus является коммерчески успешным полимерным связующим, обеспечивающим отличные механические и адгезионные свойства паст и чернил на его основе. Дибутилфталат является универсальным пластификатором, обеспечивающим смачиваемость поверхности. VariPlus хорошо растворяется в терпинеоле, к тому же в сочетании друг с другом они обеспечивают необходимые реологические характеристики паст на их основе. Для печати использовалась паста с содержанием VariPlus 11.7 мас. % от массы связки. Данный состав пасты был выбран в каче-

**Таблица 1.** Процентильные значения распределения частиц по размерам для исходных и измельченных порошков NiO и CGO

Процентильные значения, мкм	$D_{50}$	$D_{90}$
NiO исходный	3.78	13.7
NiO измельченный	1.97	3.86
CGO исходный	39.1	75.5
CGO измельченный	3.08	5.93



**Рис. 3.** Изображение анода NiO/CGO, напечатанного на 3D-принтере.

стве оптимального ввиду выполнения следующих требований: массовое содержание твердой фазы  $\leq 60$  мас. %, вязкость меньше 1000 Па·с, размер частиц с процентильным содержанием  $D_{50} \leq 3$  мкм (процентильное содержание частиц должно быть примерно в 100 раз меньше диаметра сопла). Данные параметры позволяют получать в ходе печати каплю сферической формы с отсутствием спутанных капель [11].

Нелинейная зависимость динамической вязкости от скорости сдвига (рис. 2) для данной пасты указывает на неньютоновский характер течения. Вязкость пасты составляет 380 мПа·с для скорости сдвига  $5 \text{ с}^{-1}$ , 300 мПа·с для скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$  и 200 мПа·с для скорости сдвига  $30 \text{ с}^{-1}$ .

Для выбора оптимального режима прямой струйной печати 3D-объектов выполнялась тестовая печать с разными режимами по частоте и времени открытия клапана печатающей головки. Было установлено, что оптимальными параметрами для рабочей пасты являются частота открытия клапана 20 Гц и длительность открытия клапана 700 мс. При помощи системы автоматизированного проектирования (САПР) создавалась модель объекта для печати, затем модель загружалась в программное обеспечение 3D-принтера, где модель математически разрезается на слои и информация о каждом слое последовательно передается на печать. На рис. 3 приведено изображение образца, состоящего из 15 слоев, последовательно напечатанных и обработанных лазерным излучением с целью формирования конечной формы объекта. Полученный объект имеет следующие размеры:  $10 \times 10 \times 1$  мм.

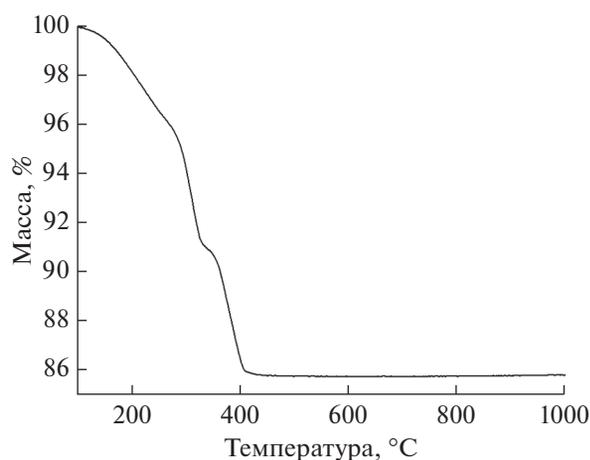


Рис. 4. Термограмма напечатанного анода NiO/CGO.

Для определения оптимальной программы спекания анода NiO/CGO был проведен термогравиметрический анализ в среде искусственного воздуха ( $0.2O_2-0.8Ar$ ) при скорости нагрева 5 К/мин. Результаты термогравиметрического анализа (рис. 4) указывают, что основная потеря массы в образце наблюдается в температурном диапазоне 200–400°C. Потеря массы происходит ступенчато. В температурном диапазоне от 100 до 150°C потеря массы образца составляет  $\approx 1\%$  за счет удаления адсорбированной воды с поверхности образца. С температуры 150°C начинается процесс выжигания органической компоненты из образца. Интенсивное удаление органики наблюдается при температуре 250°C и длится до 400°C, при этом потеря массы образца составляет  $\approx 11\%$ . Суммарная потеря массы в ходе термического отжига составляет 14%. При температуре выше 400°C потери массы не наблюдается. Таким образом, результаты термогравиметрии позволяют установить, что при программируемом термическом нагреве напечатанного анода NiO/CGO основная потеря массы происходит при 200–400°C, следовательно, для эффективного удаления органической компоненты из напечатанного образца и предотвращения его разрушения при усадке требуется выдержка в указанном диапазоне температур.

Напечатанный анод NiO/CGO спекался в высокотемпературной печи при оптимальной температуре спекания анодных заготовок 1400°C в течение 11 ч в атмосфере воздуха с выдержкой при 400°C в течение 1 ч. На рис. 5 приведены рентгенограммы исходной пасты, напечатанного образца до и после спекания. Рентгенограммы демонстрируют, что при спекании уменьшается ширина рефлексов, следовательно, происходит укрупнение частиц. В образцах исходной пасты и напеча-

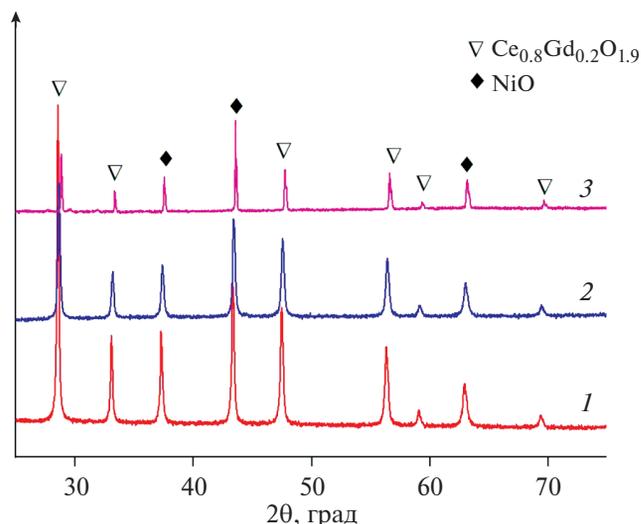


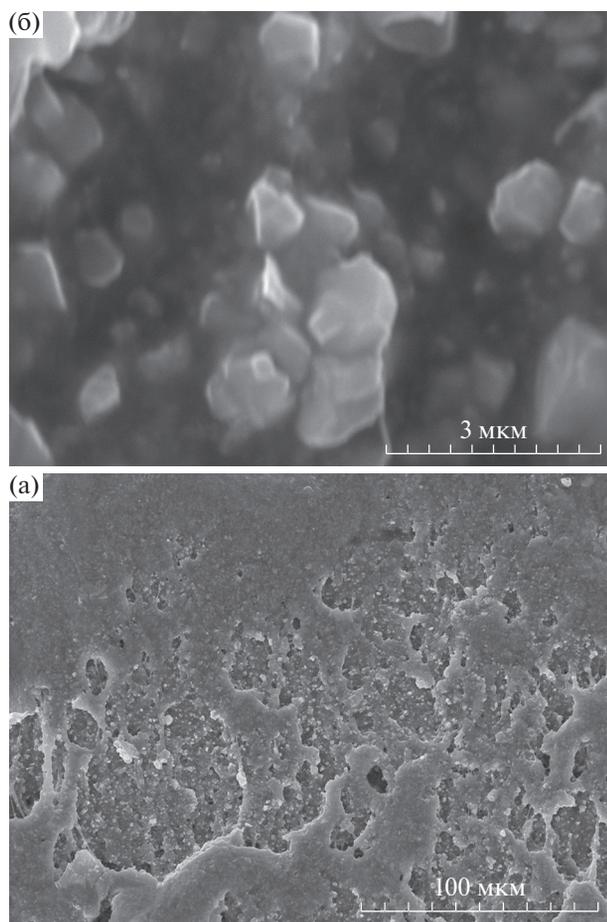
Рис. 5. Рентгенограммы напечатанного образца композиционного анода: 1 – исходная паста; 2 – напечатанный образец после лазерного спекания; 3 – напечатанный образец после лазерного и термического спекания.

танного объекта присутствуют только рефлексы, относящиеся к фазам NiO и CGO.

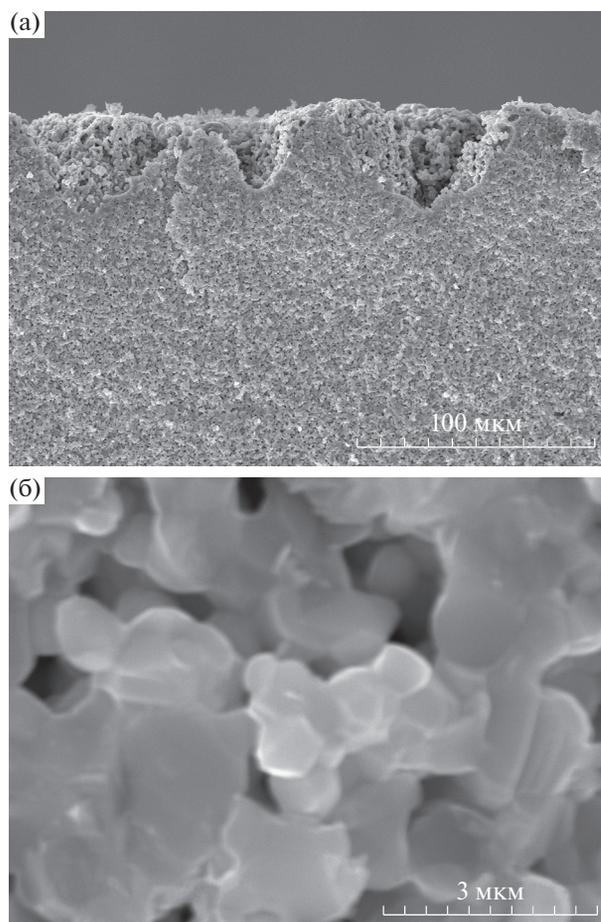
Микрофотографии скола образца после лазерного спекания показывают, что образец является достаточно плотным, без выраженной пористости. Несмотря на то, что выраженная слоистость структуры, обусловленная методикой формирования изделия, отсутствует, что может быть связано с наличием процесса лазерной постобработки и спеканием слоев (рис. 6а). При большем увеличении (рис. 6б) можно увидеть, что при лазерном спекании частицы не изолированы и находятся в контакте с органической пленкой, что свидетельствует о том, что полного удаления органической компоненты не происходит, что согласуется с данными термического анализа. Размер частиц 2–4 мкм соответствует исходному распределению частиц по размерам, что говорит о том, что увеличения частиц вследствие лазерной обработки не происходит.

На микрофотографиях образца после спекания при температуре 1400°C видно, что после термической обработки из образца удаляется вся органическая компонента (рис. 7а). При более крупном увеличении (рис. 7б) можно увидеть, что размер частиц увеличился, произошло спекание и увеличение количества контактов между частицами.

Данные табл. 2 показывают, что при спекании образца при температуре 1400°C идет уменьшение пористости в 2 раза, значение составляет 23.6%. Это несколько ниже чем приведенная в литературе оптимальная пористость анодной заготовки для ТОТЭ, которая находится в диапазо-



**Рис. 6.** Микроснимки скола напечатанного образца композиционного анода NiO/CGO до термического спекания: а – увеличение в 500 раз, б – увеличение в 15000 раз.



**Рис. 7.** Микроснимки скола напечатанного образца композиционного анода NiO/CGO после термического спекания: а – увеличение в 500 раз, б – увеличение в 15000 раз.

не от 32 до 76% [11]. Это говорит о том, что температура 1400°C является слишком высокой для получения пористого образца и требуются дальнейшие эксперименты по оптимизации режима лазерной и последующей термической обработки образца, в

частности для снижения температуры постобработки несущего анода NiO/CGO.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе разработан и исследован новый состав пасты на основе оксида никеля и оксида церия, стабилизированного оксидом гадолиния, для прямой 3D-печати с последующей лазерной и термической постобработкой. Проведены эксперименты по печати трехмерных тестовых образцов с использованием разработанной керамической пасты. Впервые методом струйной 3D-печати с лазерной постобработкой получено изделие из композита NiO/CGO с перспективой дальнейшего применения в создании ТОТЭ. Изделие имеет размеры  $10 \times 10 \times 1$  мм, плотность  $5.26 \text{ г/см}^3$ , пористость 26.6%. Установлено, что лазерная постобработка напечатанных слоев при прямой струйной печати изделия позволяет провести частич-

**Таблица 2.** Данные по плотности и пористости напечатанных образцов NiO/CGO

Материал	Плотность, $\text{г/см}^3$	Пористость, %
Напечатанный образец NiO/CGO до спекания	$3.88 \pm 0.08$	43.6
Напечатанный образец NiO/CGO после спекания	$5.26 \pm 0.1$	23.6

ное удаление органической компоненты пасты и сформировать конечную форму объекта.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 21-79-30051).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tai, X.Y., Zhakeyev, A., Wang, H., Jiao, K., Zhang, H., and Xuan, J., Accelerating Fuel Cell Development with Additive Manufacturing Technologies: State of the Art, Opportunities and Challenges, *Fuel Cells*, 2019, vol. 19, no. 6, p. 636.
2. Wei, L., Zhang, J., Yu, F., Zhang, W., Meng, X., Yang, N., and Liu, S., A novel fabrication of yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte for solid oxide fuel cells by 3D printing technique, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 12, p. 6182.
3. Eickenscheidt, M., Langenmair, M., Dbouk, A., Nötzel, D., Hanemann, T., and Stieglitz, T., 3D-Printed Hermetic Alumina Housings, *Materials*, 2021, vol. 14, no. 1, p. 636.
4. Shahzad, A. and Lazoglu, I., Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges, *Composites, Part B*, 2021, vol. 225, p. 109249.
5. Derby, B., Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing, *Engineering*, 2015, vol. 1, no. 1, p. 113.
6. Chen, Z., Sun, X., Shang, Y., Xiong, K., Xu, Z., Guo, R., Cai, S., and Zheng, C., Dense ceramics with complex shape fabricated by 3D printing: A review, *J. Adv. Ceram.*, 2021, vol. 10, p. 195.
7. Lomberg, M., Boldrin, P., Tariq, F., Offer, G., Wu, B., and Brandon, N., Additive Manufacturing for Solid Oxide Cell Electrode Fabrication, *ECS Trans.*, 2015, vol. 68, no. 1, p. 2119.
8. Buccheri, M., Singh, A., and Hill, J.M. Anode versus electrolyte-supported Ni-YSZ/YSZ/Pt SOFCs: Effect of cell design on OCV, performance and carbon formation for the direct utilization of dry methane, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, p. 968.
9. Steele, B.C.H., Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 129, no. 1–4, p. 95.
10. Gunduz, I.E., McClain, M.S., Cattani, P., Chiu, G.T.-C., Rhoads, J.F., and Son, S.F., 3D printing of extremely viscous materials using ultrasonic vibrations, *Addit. Manuf.*, 2018, vol. 22, p. 98.
11. Song, C., Lee, S., Gu, B., Chang, I., Cho, G.Y., Baek, J.D., and Cha, S.W., A Study of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Modeling and Optimization Using Neural Network and Multi-Armed Bandit Algorithm, *Energies*, 2020, vol. 13, no. 7, p. 1621.

УДК 544.6+546.05

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА С ТВЕРДЫМ ТЕМПЛАТОМ<sup>1</sup>

© 2022 г. Ю. Е. Синельникова<sup>a, b, \*</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>a, b, \*\*</sup><sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>b</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru

\*\*e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Методом темплатного синтеза с использованием твердого темплатного агента был получен высокопористый углеродный материал. В качестве источника углерода была использована фенолформальдегидная смола резольного типа, а темплатный агент, нанокристаллический ZnO, был синтезирован с помощью термолиза прекурсора – цитрата цинка, введенного в состав исходных реагентов. Углеродный материал был синтезирован пиролизом смолы в присутствии темплата с последующим удалением темплатного агента и обладал величиной удельной поверхности  $1050 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Электрохимические характеристики полученного материала исследованы в симметричной двухэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии при различных значениях скорости развертки напряжения. Показано, что величина удельной емкости в кислотном электролите 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> достигает 61 Ф/г, что примерно в 2 раза больше, чем в щелочном электролите 6 М KOH. Обнаружена необычная зависимость удельной емкости материала от скорости развертки напряжения в кислотном электролите и показано, что материал обладает относительно низкими значениями удельной емкости, отнесенной к единице поверхности электрода.

**Ключевые слова:** пористые углеродные материалы, суперконденсаторы, двойной электрический слой, темплатный синтез, твердый темплат, удельная поверхность, удельная емкость

DOI: 10.31857/S0424857022070131

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы играют важную роль во многих областях современной науки и техники, включая очистку воды и воздуха, газоразделение, катализ, хроматографию и хранение энергии. Одной из перспективных областей применения пористых углеродных материалов является электрохимическая энергетика, в частности их использование в качестве электродных материалов для суперконденсаторов – эффективных электрохимических устройств для накопления, преобразования и рекуперации электрической энергии [1]. Ключевыми компонентами суперконденсатора являются высокопористые электроды на основе материалов с высокой удельной поверхностью. Среди них, наиболее перспективны мезопористые углеродные материалы с высо-

кой удельной поверхностью, обусловленной наличием мезопор [2]. Мезопоры имеют оптимальные размеры для ионного переноса по порам электродного материала, в то время как микропоры могут быть труднодоступными для ионов, а наличие макропор приводит к снижению удельной поверхности. Кроме размера пор и величины удельной поверхности на электрохимические свойства углеродных материалов влияют и другие факторы [3].

Что касается методов получения углеродных материалов, то во всем мире ведутся интенсивные исследования по разработке безопасных и коммерчески доступных методов синтеза пористых углеродных материалов. Традиционные методы получения активированных углей не позволяют варьировать морфологию полученных материалов. Эту задачу можно решить с использованием методов темплатного синтеза, с помощью которых можно синтезировать мезопористые материалы с заданным размером и распределением пор.

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

К сожалению, синтез на основе мицеллярных темплатов [4] очень сложен и требует использования дорогих органических реагентов. Более дешевым и доступным методом является темплатный синтез с использованием твердых темплатных агентов, удаляемых после синтеза. Этим методом можно получать материалы с различным размером пор [5]. Но и в этом случае возникают трудности, связанные с выбором твердого темплата. В литературе описаны методы синтеза углеродных материалов с использованием в качестве темплата различных форм мезопористого диоксида кремния [6], но его удаление из материала является дорогостоящим процессом. Кроме диоксида кремния в качестве твердых темплатов могут быть использованы оксиды других металлов [7–9]. Недавно было предложено формировать частицы твердого темплатного агента из прекурсоров методом *in situ* непосредственно в процессе синтеза мезопористого углерода, причем в качестве прекурсоров были взяты цитрат и ацетат магния [10]. В цитируемой работе не обсуждался механизм образования оксидного темплата и не были оптимизированы концентрации прекурсоров. Поэтому задачи поиска подходящих твердых темплатов и оптимизации условий приготовления мезопористых углеродных материалов остаются актуальными.

По данным наших предварительных исследований [11], в качестве твердого темплатного агента для синтеза мезопористых углеродных материалов можно использовать нанокристаллический оксид цинка, который может быть получен в процессе термолиты цитрата цинка. Преимуществами оксида цинка являются более низкая температура его получения в процессе термолиты прекурсора (320°C) по сравнению, например, с оксидом магния (450–500°C) и меньшее количество молекул кристаллизационной воды в формульной единице соединения  $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$  по сравнению с тем же цитратом магния  $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 10H_2O$ , что позволяет частично уменьшить эффект разрушения полимерной матрицы при выделении продуктов термолиты. В данной работе проведен синтез углеродных материалов с использованием дигидрата цитрата цинка  $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$  в качестве прекурсора темплатного агента и фенолформальдегидной смолы в качестве источника углерода. Проведены электрохимические исследования и определены значения удельной емкости при использовании этого материала в качестве электрода для суперконденсатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы оксид цинка ZnO (“РЕАХИМ”, ч. д. а.), моногидрат лимонной кислоты  $C_6H_5O_7 \cdot H_2O$

(“ХИМПРОМ”, х. ч.), фенол  $C_6H_5OH$  (“РЕАХИМ”, ч. д. а.), 37%-ный раствор формальдегида (“ХИМПРОМ”, х. ч.), карбонат калия  $K_2CO_3$  (“ХИМПРОМ”, х. ч.), этиловый спирт (96%).

Цитрат цинка был синтезирован с помощью обменной реакции оксида цинка с лимонной кислотой в дистиллированной воде. К расчетному количеству порошка оксида цинка медленно добавляли 1 М раствор лимонной кислоты при перемешивании до достижения точки нейтрализации. Точку нейтрализации определяли по моменту, когда значение pH раствора переставало снижаться при добавлении новых порций шавелевой кислоты. Полученный осадок цитрата цинка  $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot xH_2O$  выделяли выпариванием маточного раствора при 90°C, а затем промывали водой. Синтезированный цитрат цинка представлял собой белый порошок, нерастворимый в воде. Он был использован в качестве прекурсора темплатного агента, который образуется при термолиты *in situ* в матрице фенолформальдегидной смолы, являющейся источником углерода при получении конечного материала.

Для получения углеродного материала суспензию цитрата цинка добавляли в раствор фенола в этаноле при массовом соотношении цитрат цинка : фенол, равном 7 : 3. При таком эмпирически подобранном соотношении компонентов получается углеродный материал с наиболее высоким значением удельной поверхности. К полученной суспензии добавляли формальдегид в молярном соотношении фенол : формальдегид, равном 1 : 3, катализатор карбонат калия в количестве 0.5 мас. % и проводили полимеризацию в спиртовом растворе при перемешивании сначала при 40°C в течение 2 ч, затем при 80°C в течение 2 ч. Исходное соотношение фенола к формальдегиду является стехиометрическим и необходимо для формирования трехмерной матрицы фенолформальдегидной смолы. Указанный режим полимеризации выбран с целью добиться низкой скорости процесса при постепенном удалении растворителя, в результате чего формируется однородная матрица полимера. На последней стадии полимеризации полученный осадок прогревали при температуре 100°C в течение 24 ч. Продукт полимеризации подвергали пиролизу в инертной атмосфере аргона при скорости нагрева 5°C/мин до температуры 900°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Полученный материал обрабатывали раствором соляной кислоты для удаления твердого темплата ZnO и промывали дистиллированной водой. Конечный продукт синтеза представлял собой черный рыхлый порошок.

Точный химический состав кристаллогидрата цитрата цинка и условия его термолиты с образованием ZnO исследовали методом термогравиметрии с помощью синхронного термического

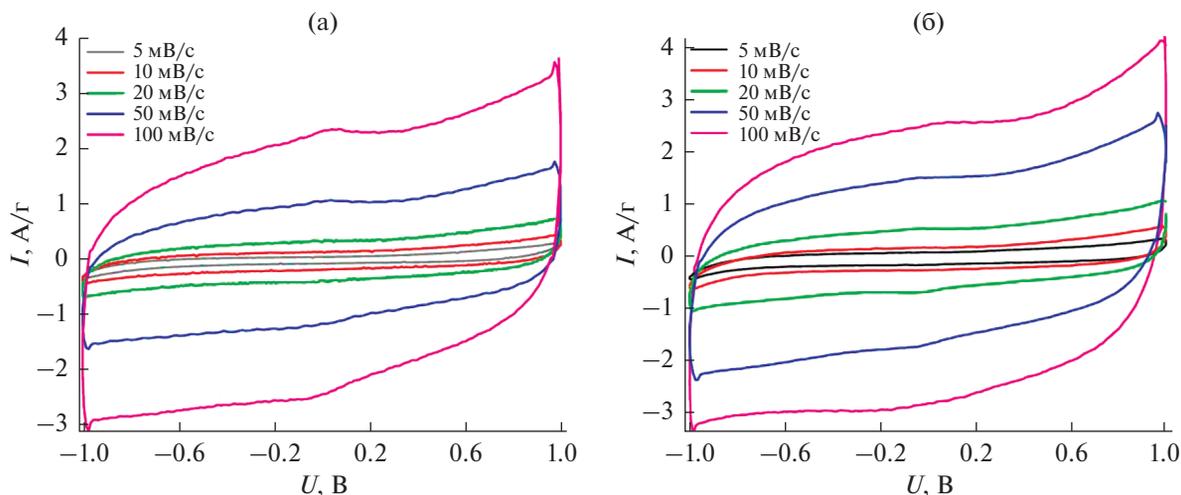


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые при скорости развертки потенциала 5, 10, 20, 50, 100 мВ/с в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением carbon black (а) и без добавления (б).

анализатора NETZSCH Jupiter 449C STA. Для изучения удельной поверхности полученного углеродного материала использовали метод БЭТ адсорбции азота при 77К на анализаторе “Термосорб ТПД1200”. Электрохимические исследования проводили в двухэлектродной прижимной ячейке из нержавеющей стали с двумя идентичными порошковыми электродами из полученного материала, разделенными гидрофильным пористым сепаратором и помещенными в раствор электролита. Измерения методом циклической вольтамперометрии проводили на потенциостате ИПУ-01 при скорости развертки потенциала 5, 10, 20, 50 и 100 мВ/с в растворах 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 6 М КОН. В отдельных экспериментах в электроды добавляли электропроводящую углеродную сажу (carbon black, acetylene, 50% compressed, 99.9%, Alfa Aesar, 39724) в количестве 20 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью методов термогравиметрии (ТГ) было показано, что термолит кристаллогидрата цитрата цинка происходит в области температур 25–320°C [11]. При нагревании выше 320°C происходит окончательное разложение безводной соли с образованием  $\text{ZnO}$  (в окислительной атмосфере) или смеси  $\text{ZnO}-\text{C}$  (в среде аргона). На основании анализа измерения массы образца установлено, что при термолитизе на воздухе образец теряет 57% массы, что близко теоретическому значению 60% для случая, если синтезированный кристаллогидрат содержит две молекулы воды на формульную единицу соли, т.е. имеет формулу  $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В результате термолитиза образуется нанокристаллический оксид цинка с размерами зерен порядка 20 нм [11], который являет-

ся твердым темплатным агентом при синтезе углеродного материала.

Цитрат цинка, введенный в качестве функциональной добавки в исходные реагенты для полимеризации, оставался в матрице образующейся фенол-формальдегидной смолы. При нагревании происходил термолитиз цитрата цинка с образованием нанокристаллического оксида цинка, находящегося в органической матрице смолы. При более высокой температуре 450–900°C в среде аргона происходил пиролиз смолы с образованием нанокмползита  $\text{ZnO}$ –углерод. После обработки нанокмползита соляной кислотой оксид цинка удалялся с образованием мезопористой углеродной матрицы. Степень очистки углеродного материала от оксида цинка, оцененная по значению зольности после сжигания на воздухе, составляла около 96%. По данным адсорбционных измерений, значение удельной поверхности полученного углеродного материала, определенное по изотермам адсорбции азота БЭТ, составляет  $1050 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для оценки возможности применения полученных материалов в качестве электродных материалов для суперконденсаторов были проведены исследования электрохимических свойств образцов методом циклической вольтамперометрии. На рис. 1 и 2 представлены вольт-амперные кривые, полученные для электродных материалов, состоящих из смеси 80 мас. % полученного пористого углеродного материала и 20 мас. % углеродной сажи (carbon black) (рис. 1а, 2а) и чистого пористого углеродного материала (рис. 1б, 2б). Для испытаний использовали симметричную двухэлектродную ячейку с идентичными электродами. В качестве электролита использовали 1 М водный раствор серной кислоты

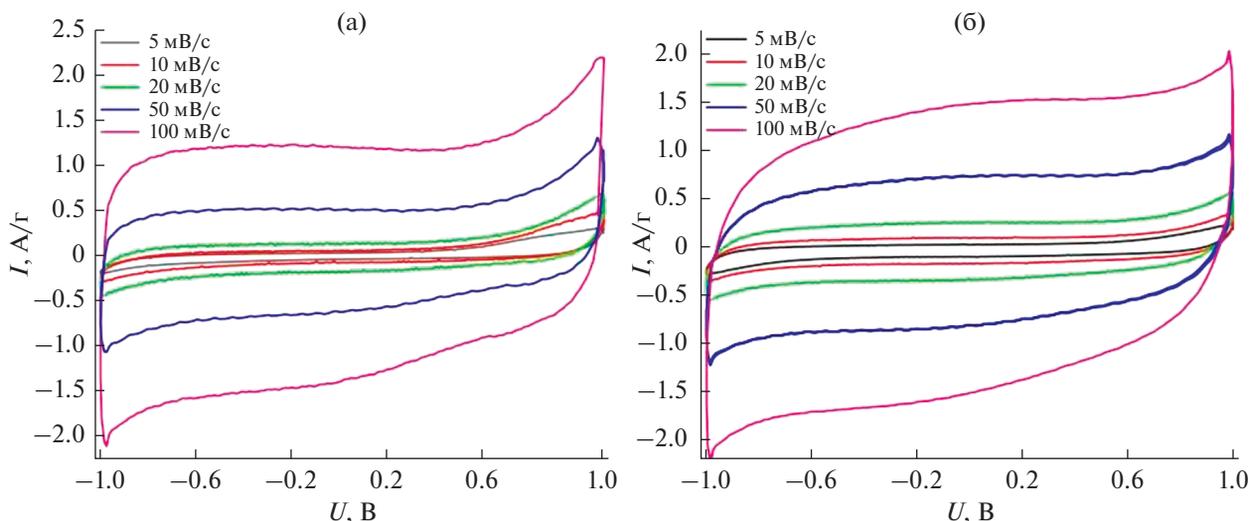


Рис. 2. Циклические вольт-амперные кривые при скорости развертки потенциала 5, 10, 20, 50, 100 мВ/с в растворе 6 М КОН с добавлением carbon black (а) и без добавления (б).

и 6 М водный раствор гидроксида калия. Сканирование напряжения выполняли при различных значениях скорости сканирования от 5 до 100 мВ/с в области напряжений от -1 до 1 В.

Как видно из рисунков, все кривые имеют относительно гладкую форму без ярко выраженных максимумов, что свидетельствует о незначительном вкладе псевдоемкости. И хотя в кислотном электролите наблюдается слабый сильно размытый максимум, емкость электродов обусловлена в основном емкостью двойного электрического слоя (ДЭС) на границе электрод/электролит. Схожая форма кривых в обоих электролитах также может быть объяснена отсутствием поверхностных функциональных групп и наличием в системе только емкости ДЭС. Рост тока при приближении к граничным значениям напряжений -1 и 1 В обусловлен начальным этапом электрохимического разложения водного электролита.

Удельная емкость  $C$  в расчете на единицу массы углеродного материала рассчитывалась по следующей формуле:

$$C_m = \frac{1}{(U_2 - U_1)vm} \int_{U_1}^{U_2} I(t)dU,$$

где  $I$  – значение тока (А);  $U_1$  и  $U_2$  – предельные значения напряжения, между которыми проводится сканирование напряжения (В);  $v$  – скорость развертки потенциала (В/с);  $m$  – суммарная масса углеродного материала на двух электродах (г). Расчетные значения удельной емкости, полученные для образцов чистого материала и материала с добавкой углеродной сажи, представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, наибольшие значения емкости в обоих электролитах были получены для электродного материала, состоящего из чистого углеродного материала без добавки сажи. Это указывает на то, что синтезированный углерод-

Таблица 1. Расчетные значения удельной емкости, полученные для образцов чистого материала и материала с добавкой углеродной сажи

Состав электродного материала	Электролит	Удельная емкость, ±5 Ф/г, при скорости сканирования напряжения, мВ/с				
		5	10	20	50	100
80 мас. % пористого углерода + + 20 мас. % carbon black	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33	43	42	50	52
	6 М КОН	21	32	17	22	25
Пористый углерод	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46	41	55	58	58
	6 М КОН	27	26	27	27	27

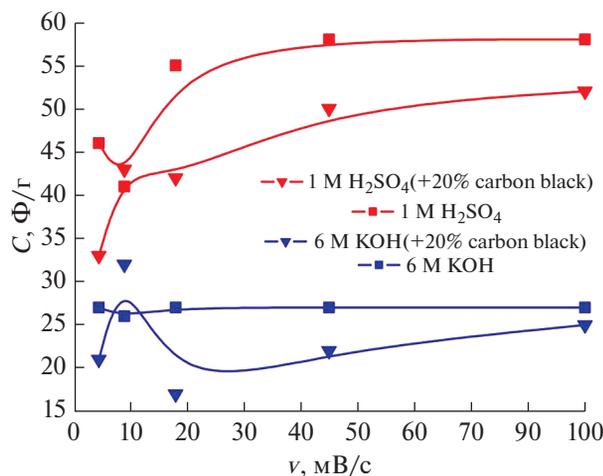


Рис. 3. Зависимости удельной емкости от скорости сканирования напряжения для чистого углеродного материала и материала с добавкой сажи, полученные в различных электролитах.

ный материал обладает достаточно высокой электропроводностью, поэтому для улучшения его характеристик не требуется введения электропроводящих добавок. Более того, углеродная сажа обладает относительно низким значением удельной поверхности, что также приводит к снижению удельной емкости материала. В кислотном электролите значения удельной емкости превышают значения, полученные в щелочном электролите, что согласуется с данными, полученными ранее в работе [12] для высокопористых материалов на основе активированного углерода, и обусловлено относительно малым ионным радиусом катиона гидроксония по сравнению с другими анионами.

На рис. 3 представлены зависимости удельной емкости чистого углеродного материала и материала с добавкой сажи от скорости развертки напряжения  $v$ , полученные в различных электролитах. Из рисунка видно, что зависимости  $C_m = f(v)$ , полученные в кислотном электролите 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеют нетривиальный вид. Как правило, значение емкости либо не зависит от  $v$ , либо уменьшается с ростом скорости развертки напряжения, что объясняется влиянием диффузионных ограничений при образовании двойного электрического слоя [13]. Емкость полученных в работе материалов при малых значениях  $v$  в кислотном электролите увеличивается с ростом скорости развертки напряжения до некоторого стационарного значения. Причины появления такой зависимости не ясны и требуют дальнейшего выяснения. Оценка величины удельной емкости, нормированной на единицу поверхности электродного материала  $C_s$  [Ф/м<sup>2</sup>] с помощью уравнения  $C_s = C_m/S_{sp}$ , где  $S_{sp}$  — удельная поверхность материала

(м<sup>2</sup>/г), показывает, что значение  $C_s$  находится в пределах 0.03–0.06 Ф/м<sup>2</sup> и в 2–3 раза ниже, чем соответствующее значение для материалов на основе активированного углерода 0.094 Ф/м<sup>2</sup> [14]. Следовательно, электрохимической активностью обладает только небольшая доля поверхности материала. Возможно, необычная зависимость емкости от скорости развертки напряжения связана с этим фактором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом темплатного синтеза с использованием твердого темплатного агента был получен пористый углеродный материал с удельной поверхностью  $1050 \pm 10$  м<sup>2</sup>/г. В качестве источника углерода была использована фенолформальдегидная смола резольного типа, а темплатный агент, нанокристаллический ZnO, был синтезирован с помощью термолитического прекурсора — цитрата цинка, введенного в состав исходных реагентов. Высокопористый углеродный материал был синтезирован пиролизом смолы в присутствии темплата с последующим удалением темплатного агента. Электрохимические характеристики полученного материала исследованы методом циклической вольтамперометрии. Показано, что величина удельной емкости в кислотном электролите достигает 58 Ф/г, что примерно в 2 раза больше, чем в щелочном электролите. Обнаружена необычная зависимость удельной емкости материала от скорости развертки напряжения в кислотном электролите 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и показано, что материал обладает относительно низкими значениями удельной емкости, отнесенной к единице поверхности электрода. Следовательно, для повышения значений емкости материала необходимо увеличить площадь электрохимически активной поверхности.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Министерства высшего образования и науки Российской Федерации, проект FSUN-2020-0008.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grbovic, P.J., *Ultra-capacitors in power conversion systems: applications, analysis and design from theory to practice*, Hoboken: Wiley-IEEE Press, 2013, 336 p.
- Lu, M., *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, Hoboken: Wiley-IEEE Press, 2013, 568 p.

3. Wang, K., Wang, Y., Wang, Y., Hosono, E., and Zhou, H., Mesoporous Carbon Nanofibers for Supercapacitor Application, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 3, p. 1093.
4. Peer, M., Lusardi, M., and Jensen, K.F., Facile Soft-Templated Synthesis of High-Surface Area and Highly Porous Carbon Nitrides, *Chem. Materials*, 2017, vol. 29, no. 4, p. 1496.
5. Zhang, Z., Zuo, F., and Feng, P., Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution, *J. Materials Chem.*, 2010, vol. 20, no. 11, p. 2206.
6. Lu, H., Kim, K., Kwon, Y., Sun, X., Ryoo, R., and Zhao, X.S., Zeolite-templated nanoporous carbon for high-performance supercapacitors, *J. Materials Chem. A*, 2018, vol. 6, no. 22, p. 10388.
7. Noh, H., Choi, S., Kim, H.G., Choi, M., and Kim, H.-T., Size Tunable Zeolite-Templated Carbon as Microporous Sulfur Host for Lithium-Sulfur Batteries, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, iss. 2, p. 558.
8. Kado, Y., Soneda, Y., and Yoshizawa, N., Contribution of mesopores in MgO-templated mesoporous carbons to capacitance in non-aqueous electrolytes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 276, p. 176.
9. Liu, W., Wang, C., Wang, J., Jia, F., Zheng, J., and Chen, M., Preparation of mesoporous MgO-templated carbons from phenolic resin and their applications for electric double-layer capacitors, *Chinese Science Bulletin*, 2013, vol. 58, no. 9, p. 992.
10. Morishita, T., Tsumura, T., Toyoda, M., Przepiórski, J., Morawski, A.W., Konno, H., and Inagaki, M., A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons, *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 10, p. 2690.
11. Sinelnikova, Yu. and Uvarov, N., The application of zinc citrate for the synthesis of carbon materials, *MATEC Web of Conference*, 2021, vol. 340.
12. Barzegar, F., Momodu, D.Y., Fashedemi, O.O., Bello, A., Dangbegnon, J.K., and Manyala, N., Investigation of different aqueous electrolytes on the electrochemical performance of activated carbon-based supercapacitors, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 130, p. 107482.
13. Wang, H. and Pilon, L., Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 64, p. 130.
14. Centeno, T.A., Sereda, O., and Fritz Stoeckli, F. Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: a regular pattern, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 12403.

УДК 544.6.018.42-16

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2022 г. И. Н. Багрянцева<sup>a, b</sup>, Ю. Е. Кунгурцев<sup>a, b</sup>, Д. О. Дормидонова<sup>a</sup>, В. Г. Пономарева<sup>a, \*</sup><sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Проведено сравнительное исследование электротранспортных и механических свойств систем  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$  фторполимер ( $x = 0-0.25$  массовая доля), где в качестве полимерной добавки были исследованы ультрадисперсный политетрафторэтилен “Форум”, сополимер поливинилиденфторида и гексафторпропилена, сополимер политетрафторэтилена и поливинилиденфторида. Показано, что фторполимеры являются химически инертной и термически устойчивой матрицей для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . В исследованных полимерных системах происходит снижение протонной проводимости относительно  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  вследствие эффекта перколяции “проводник–изолятор”. Однако улучшение механических, гидрофобных свойств композитов делает их более перспективными по сравнению с чистой солью  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

**Ключевые слова:** дигидрофосфат цезия, твердые электролиты, протонная проводимость, фторполимеры

**DOI:** 10.31857/S0424857022070052

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающий интерес к протон-проводящим материалам с высокими электротранспортными характеристиками в среднетемпературном диапазоне 200–400°C связан с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах, в том числе в топливных элементах (ТЭ). Ряд кислых солей щелочных металлов  $(\text{M}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ) при повышенных температурах существует в суперионных фазах с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей, обеспечивающей высокую протонную проводимость [1].  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  обладает наиболее высокой протонной проводимостью ( $\sim 6 \times 10^{-2}$  См/см) среди солей данного семейства [2, 3], что позволяет использовать соединение в качестве протонной мембраны в среднетемпературных топливных элементах [4, 5]. Твердокислотные топливные элементы (Solid Acid Fuel Cell – SAFC) на основе протонпроводящего электролита  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  продемонстрировали высокие удельные значения мощности в среднетемпературном диапазоне ра-

бочих температур 200–250°C [6]. Среднетемпературный диапазон позволяет избежать сложных и дорогостоящих конструкционных материалов и использовать общепромышленные топлива за счет повышенной устойчивости электродов к воздействию примесей и более высокой скорости электродных процессов [7].

В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  с различными полимерными композициями [8–10]. Введение полимерной добавки позволяет получать тонкие гибкие мембраны, что способствует снижению омических потерь и газопроницаемости мембраны, а также приводит к улучшению ее прочностных и гидрофобных свойств. Полимерные добавки должны обладать высокой термической и химической устойчивостью в диапазоне рабочих температур  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , что значительно ограничивает возможности выбора полимеров. Фторполимеры, обладающие высокой термической устойчивостью и химической инертностью при высоких температурах, могут быть использованы в качестве полимерных матриц (см. табл. 1).

Повышенная прочность связи С–С между фторированными атомами углерода обеспечивает большую термическую устойчивость фторполимеров по сравнению с их углеводородными

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

**Таблица 1.** Физико-химические свойства фторсодержащих полимеров

Тип фтор-полимера	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{плавл}}$ , °C	$T_{\text{разл}}$ , °C	$F$ , мас. %
ПТФЭ	$-(C_2F_4)_n-$	2.12–2.2	>260	>415	76
ПВДФ	$-(C_2H_2F_2)_n-$	1.78	177	382–393	59.4
Ф-42	$-[CF_2-CF_2-CF_2-CH_2]_n-$	1.9–2.0	150–160	>360	69.5
СКФ-26	$[-CF_2-CH_2-CF_2-CF-(CF_3)-]_n$	1.83	250	320	66

аналогами [11, 12]. Вследствие высокого содержания фтора, фторполимеры, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ), поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом Ф-42, а также фторкаучуки различного состава, например сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26), обладают устойчивостью к действию многих агрессивных сред при длительном нагреве до высоких температур, а также негорючестью и гидрофобностью [13, 14]. Ранее были получены композиционные электролиты, представляющие физически диспергированные частицы  $CsH_2PO_4$  в полимерной матрице ПВДФ [10]. Кристаллическая структура и термические свойства  $CsH_2PO_4$  не были подвержены влиянию полимера, тогда как протонная проводимость снижалась пропорционально величине введенной непроводящей добавки [10]. Высокое содержание полимера улучшило механические свойства композитов. Так, для композиционного электролита с 30 мас. % ПВДФ прочность на разрыв составляла 7 МПа. Несмотря на более низкие значения относительно исходного ПВДФ (58 МПа), композитный электролит остается достаточно прочным для изготовления мембранно-электродных блоков.

В большинстве случаев гомополимеры (ПВДФ, ПТФЭ) обладают высокой степенью кристаллическости. Среди фторполимеров наиболее высокие значения характерны для ПТФЭ и его ультрадисперсной формы. Кристаллическая структура представляет гексагональную укладку зигзагообразных, скрученных в спирали цепей  $(-CF_2-CF_2-)_n$  [15]. ПВДФ является полукристаллическим полимером, с содержанием аморфной фазы ~50%. Соплимеры характеризуются большей степенью беспорядка в макромолекуле и, как следствие, меньшей степенью кристаллическости. Ф-42 и фторкаучук СКФ-26 растворимы в кетонах, ДМФА, ДМСО. СКФ-26 обладает низкой газопроницаемостью и устойчивостью к старению при длительной работе при повышенных температурах с сохранением прочности и эластичности. В зависимости от содержания гексафторпропилена, ГФП, сополимеры ВДФ/ГФП могут иметь свойства эластомеров, либо термопластов [16]. Электрические свойства сополимера ВДФ/ГФП близки к ПВДФ, мало изменяются при изменении соотношения компо-

нентов. Все рассмотренные фторполимеры являются диэлектриками. Добавка данного типа полимеров неизбежно будет приводить к снижению протонной проводимости композитов вследствие эффекта перколяции в системах “проводник–изолятор”. Но улучшение механических, гидрофобных свойств композитов делает их более перспективными по сравнению с чистой солью  $CsH_2PO_4$  и создает возможности более надежного сочленения компонентов мембранно-электродных блоков.

Детальные исследования фазового состава, электротранспортных свойств систем  $(1-x)CsH_2PO_4-x$  фторполимер, где в качестве полимерных добавок были использованы УПТФЭ марки “Форум” и СКФ-26, представлены в работах [17, 18]. В данной работе основное внимание уделено изучению микротвердости полимерных композиционных электролитов на основе  $CsH_2PO_4$  и фторполимеров (УПТФЭ, СКФ-26 и Ф-42), анализу данных и сравнению с протонной проводимостью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ образцов был проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance, ( $CuK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Исследование морфологии мембран и определение размера частиц соли в полимерной матрице было выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

Испытание на твердость по Виккерсу проводили на микротвердомере DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия). Нагрузка составляла 0.5 кгс (4.9 Н) в течение 10 с. Измерения воспроизводились не менее 10 раз для каждого образца. Микротвердость оценивалась как отношение нагрузки к площади поверхности полученного пирамидального отпечатка. Изучение механических свойств необходимо проводить на таблетках толщиной 1 мм. Композиционные системы  $CsH_2PO_4$ –УПТФЭ были получены твердофазным способом из-за нерастворимости УПТФЭ. Соответствующее количество компонентов длительно перемешивали и подвергали горячему прессованию при  $T = 140^\circ\text{C}$  с образованием плотной таблетки. Для сополимеров ВДФ/ГФП и ВДФ/ТФЭ гибридные мембраны были получены путем перемешивания

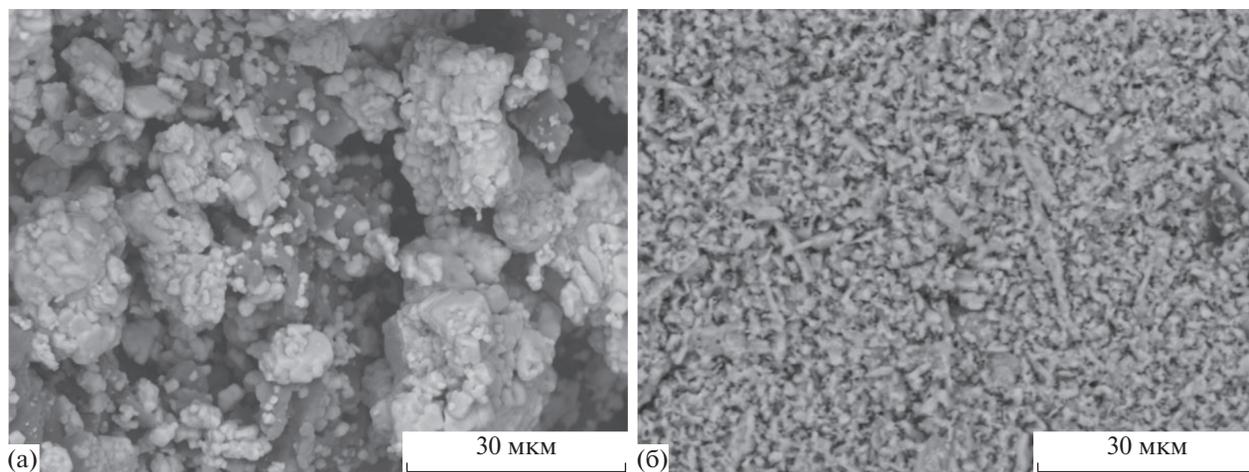


Рис. 1. Микрофотографии образца  $0.85\text{CsH}_2\text{PO}_4-0.15\text{СКФ}-26$ , полученного в виде таблетки (а), пленки (б).

частиц соли  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  с раствором полимера в подходящем растворителе (ацетон, ДМФА) с помощью ступки и пестика с последующей сушкой и одноосным прессованием сформированного порошка при 300 МПа в плотную таблетку. Относительная плотность полученных таблеток “ $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ –полимер” составила ~95%. Образцы были прогреты при температуре  $240^\circ\text{C}$  при парциальном давлении паров воды  $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$  атм для образования композитных систем.

Протонная проводимость измерялась по двух-электродной схеме на переменном токе с помощью импедансметров Instek LCR-821 (диапазон частот от 12 Гц до 200 кГц) и Elns P-5X (0.1 мГц–0.5 МГц) в режиме охлаждения при изотермической выдержке при данной температуре в течение 20–30 мин. В качестве электродов использовано впрессованное мелкодисперсное серебро. Для предотвращения дегидратации  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в высокотемпературной области ( $170-245^\circ\text{C}$ ) измерение протонной проводимости было выполнено при повышенном парциальном давлении паров воды  $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$  атм, созданном с помощью пропускания аргона через барботер с водой при  $T = 70^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Композиционные электролиты  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$  фторполимер были исследованы в диапазоне составов  $x = 0-0.25$  ( $x$  – весовая доля). Объемная доля полимера не превышала при этом 0.4, поскольку протонная проводимость резко падает с увеличением доли добавки. Как было показано ранее, для гомогенизации суспензий и равномерного распределения компонентов может быть использована бисерная мельница с последующим нанесением пленок с помощью автоматического аппликатора, что позволяет получать прочные

мембраны заданной толщины [17]. Получение тонких прочных пленок, 50–80 мкм, для данных систем возможно при весовой доле фторполимера не менее 0.15, поэтому для изучения механических свойств в широкой области составов были использованы плотные таблетки. По данным сканирующей электронной микроскопии, в синтезированных мембранах, полученных различными способами, удается достичь равномерного распределения компонентов, но размер частиц соли различен. Если в тонких полимерных мембранах, полученных при использовании бисерной мельницы, размер частиц не превышает 0.5–1 мкм, то в таблетированных образцах варьируется в пределах от 1 до 5 мкм (рис. 1).

По данным рентгенофазового анализа фаза  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ) существует в полимерных композитах различного состава. С ростом массовой доли фторполимера происходит снижение интенсивности рефлексов соли, не пропорциональное массовой доле  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , связанное с диспергированием соли и ее частичной аморфизацией. При высокой доле полимерной добавки проявляется наиболее интенсивный рефлекс фторполимера (рис. 2), свидетельствующий о химической совместимости компонентов.

Характер температурной зависимости протонной проводимости полимерных систем  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$  фторполимер близок к исходной соли  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , где можно выделить две области с различными величинами проводимости и энергией активации вследствие наличия суперионной перехода (рис. 3). С увеличением доли полимерной добавки происходит практически линейное снижение проводимости в высокотемпературной области, но различающееся для разных типов полимерной добавки, что связано с введением непроводящего

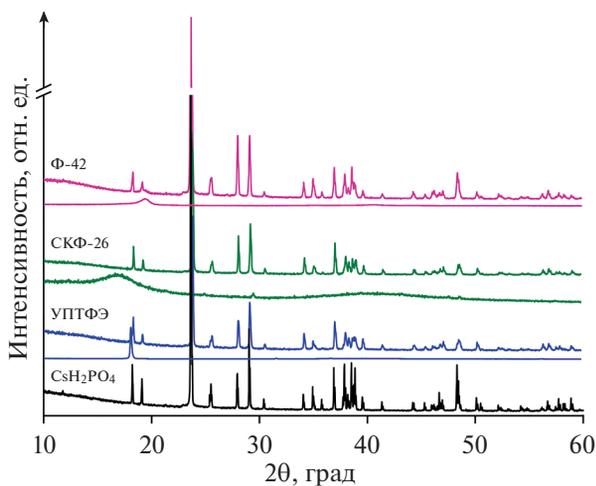


Рис. 2. Данные РФА для систем (1 - x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x фторполимер (x = 0.15) и исходных полимеров.

компонента и эффектом перколяции “проводник–изолятор”.

Изотермы проводимости композиционных систем (1 - x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x фторполимер в зависимости от объемной доли полимера при температуре 240°C представлены на рис. 4а. Наименьшее снижение протонной проводимости композитов с ростом доли добавки проявляется в системах CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-УПТФЭ и СКФ-26. Несмотря на снижение протонной проводимости, вызванное введением непроводящей добавки, значения в суперионной области остаются достаточно высокими (~5 × 10<sup>-3</sup> См/см при T = 240°C, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 0.3 атм) и стабильными во времени (рис. 4б).

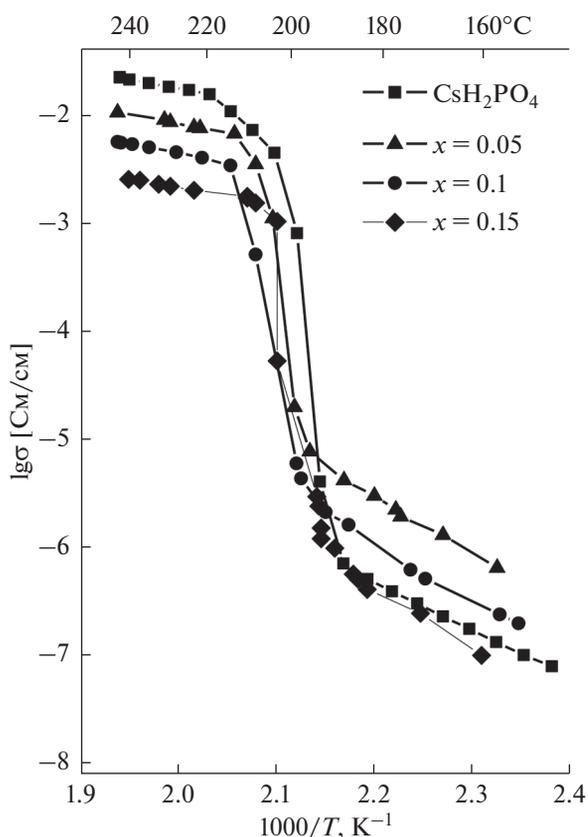


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости системы (1 - x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-xСКФ-26.

В то же время высокое содержание полимерной матрицы обеспечивает гибкость мембраны, улучшение ее прочностных характеристик, увеличение гидролитической стабильности. Было

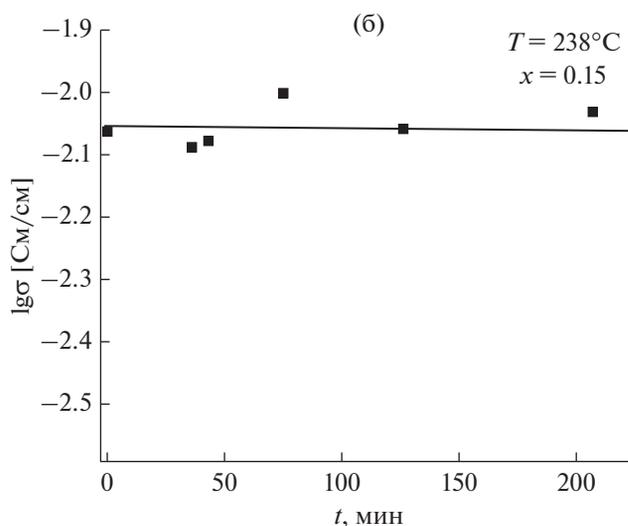
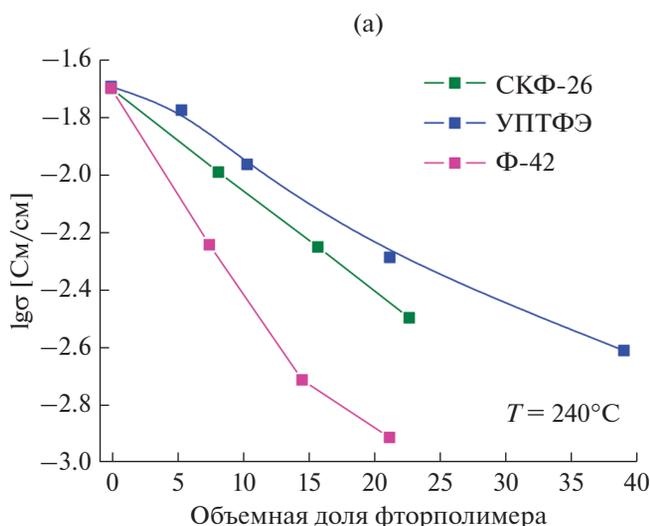
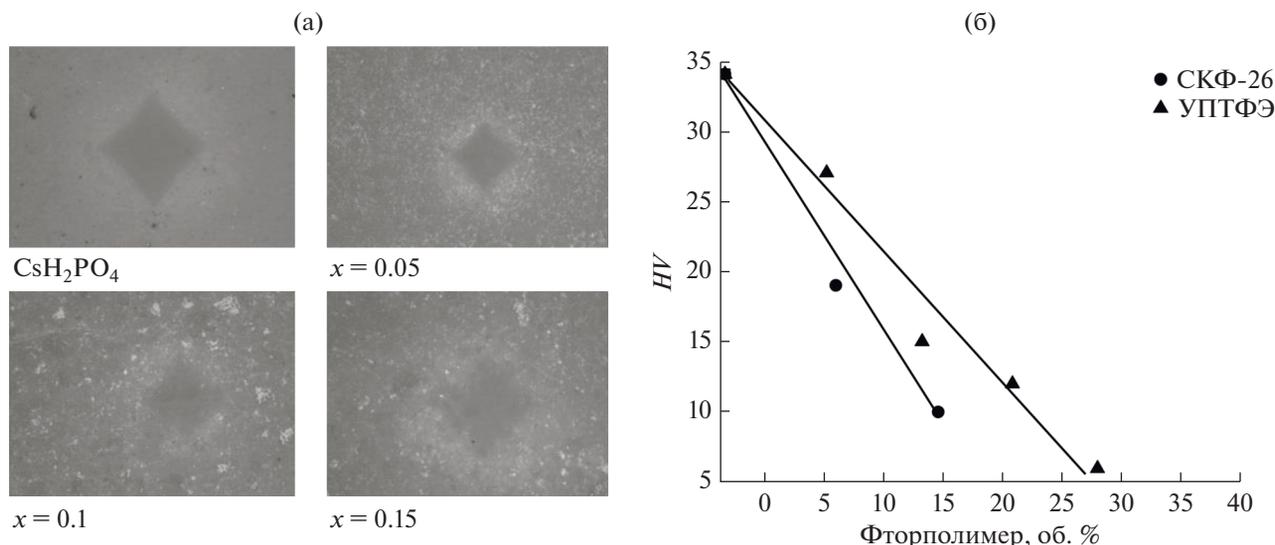


Рис. 4. Изотермы проводимости (а) композиционных систем (1 - x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x фторполимер при температуре 240°C, 0.3 атм Н<sub>2</sub>О; изотермическая выдержка (б) при T = 238°C для 0.85CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-0.15УПТФЭ.



**Рис. 5.** Микрофотографии отпечатка индентора на поверхности композитов  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{УПТФЭ}$  (а); микро- твердость по Виккерсу для полимерных композиционных электролитов  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$  фторполимер (б).

показано, что с увеличением массовой доли полимера микротвердость по Виккерсу,  $HV$ , снижается (рис. 5а), что говорит об увеличении способности мембран противостоять пластической деформации (рис. 5б). Закономерность снижения микротвердости в гибридных мембранах коррелирует со значениями твердости по Бринеллю для исходных полимеров ( $\text{СКФ-26} < \text{УПТФЭ} < \text{Ф-42}$ ) [11, 16]. Кроме того, высокое содержание фтора в полимерах приводит к улучшению гидрофобных свойств мембран, что делает исследуемые композиционные полимерные электролиты перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне. Для тонкопленочных электролитов с учетом оптимизации методов получения мембран с равномерным распределением ультрадисперсных частиц соли возможно дальнейшее улучшение достигнутых характеристик. Составы композитов с долей полимерного компонента в пределах  $x = 0.1-0.2$  являются наиболее значимыми для дальнейшего совершенствования и использования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для гибридных соединений  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$  фторполимер ( $x = 0-0.25$ ) механическая прочность зависит от типа полимера и достигает наиболее высоких значений для СКФ-26. Для гибридных соединений с ростом массовой доли полимера способность противостоять пластической деформации повышается. Однако, высокое содержание непроводящего компонента приводит к снижению суперионной проводимости вследствие эффекта перколяции “проводник–изолятор”. Исследованные компо-

зиционные полимерные электролиты при оптимальном сочетании протонной проводимости, механической прочности и гидрофобности являются перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-00298.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, А.И., Шувалов, Л.А., Шагина, Н.М. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsHSeO}_4$ . *Письма в ЖЭТФ*. 1982. Т. 36(11). С. 381.
2. Uesu, Y. and Kobayashi, J., Crystal-structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 1976, vol. 34(2), p. 475.
3. Baranov, A.I., Khiznichenko, V.P., Sandler, V.A., and Shuvalov, L.A., Frequency dielectric-dispersion in the ferroelectric and superionic phases of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , *Ferroelectrics*, 1988, vol. 81, p. 1147.
4. Uda, T. and Haile, S.M., Thin-membrane solid-acid fuel cell, *Electrochem. Lett.*, 2005, vol. 8, p. 245.
5. Boysen, D.A., Uda, T., Chisholm, C.R.I., and Haile, S.M., High performance solid acid fuel cells through humidity stabilization, *Science*, 2004, vol. 303, p. 68.

6. Haile, S.M., Chisholm, C.R.I., Sasaki, K., Boysen, D.A., and Uda, T., Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes, *Faraday Discuss.*, 2007, vol. 134, p. 17.
7. Uda, T., Boysen, D.A., Chisholm, C.R.I., and Haile, S.M., Alcohol fuel cells at optimal temperatures, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, p. A261.
8. Qing, G., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., and Oyama, S.T., CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/epoxy composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 169, p. 219.
9. Navarrete, L., Yoo, C.-Y., and Serra, J.M., Comparative Study of Epoxy-CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Composite Electrolytes and Porous Metal Based Electrocatalysts for Solid Acid Electrochemical Cells, *Membranes*, 2021, vol. 11, p. 196.
10. Qing, G., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., and Oyama, S.T., CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, F451.
11. Логинов, Б.А. *Удивительный мир фторполимеров*. М., 2009, 168 с. [Loginov, B.A., *Udivitel'nyu mir ftorpolimerov* (in Russian), М., 2009, 168 p.]
12. Нудельман, З. *Фторкаучуки: основы, переработка, применение*. М.: ООО ПИФ РИАС, 2007. 384 с. [Nudel'man, Z.N., *Ftorkauchuki: osnovy, pererabotka, primeneniye* (in Russian), М.: ООО ПИФ РИАС, 2007, 384 p.]
13. Nunes-Pereira, J., Ribeiro, S., Ribeiro, C., Gombek, C.J., Gama, F.M., Gomes, A.C., Patterson, D.A., and Lanceros-Mendez, S., Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications, *Polymer Testing*, 2015, vol. 44, p. 234.
14. Fu, Y., Hou, M., Xu, H., Hou, Z., Ming, P., Shao, Z., and Yi, B., Ag-polytetrafluoroethylene composite coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, p. 580.
15. Bouznik, V.M., Kirik, S.D., Solovyov, L.A., and Tsvetnikov, A.K., A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data, *Powder Diffract.*, 2004, vol. 19, p. 219.
16. Drobny, J.G., *Technology of fluoropolymers*, 2nd ed., Taylor & Francis Group, LLC, 2009, 227 p.
17. Bagryantseva, I.N., Ponomareva, V.G., and Lazareva, N.P., Proton-conductive membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and ultra-dispersed polytetrafluoroethylene, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 329, p. 61.
18. Bagryantseva, I.N., Ponomareva, V.G., and Khusnutdinov, V.R., Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), *J. Mater. Sci.*, 2021, vol. 56, p. 14196.

## INITIAL CORROSION CHARACTERISTICS OF ENAMEL COATED CARBON STEEL IN HOT TAP WATER

© 2022 Ronghai Xu<sup>a</sup>, Sensen Xin<sup>a</sup>, Qingzhao Ni<sup>a</sup>, Hongtao Zeng<sup>a</sup>, and Moucheng Li<sup>a</sup> \*

<sup>a</sup> Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200072 China  
\*e-mail: mouchengli@shu.edu.cn

Received July 23, 2019; revised April 27, 2020; accepted May 15, 2020

The corrosion behavior of enamel coating on carbon steel was investigated in the tap water at 80°C (i.e., the simulated electric hot water tank environments) by using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electrochemical measurement techniques. The through porosity of enamel coating is about 0.0076%, simply measured by in-situ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the dilute sulfuric acid solution. The through defects facilitate the solution penetration in the coating and the formation of occluded corrosion cell on the steel substrate in the hot tap water. The occluded zones have low resistances to both ionic transport and active corrosion. The steady steel corrosion is controlled by the oxygen diffusion via the enamel coating defects, which is accompanied by the transport of anion ions and corrosion products.

**Keywords:** enamel coating, corrosion, through porosity, inner tank of electric water heater, hot tap water, EIS

**DOI:** 10.31857/S0424857022030124

### CONCLUSIONS

The through porosity and initial corrosion behavior of enamel coating on carbon steel are characterized by EIS in the dilute sulfuric acid and synthetic tap water at 80°C, respectively. The main conclusions can be drawn as follows:

Many defects such as various pores form in the enamel coating on the inner tank of electric water heater. The coating porosity induced by the through defects can be evaluated simply by using *in-situ* EIS technique in the hot solution 0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.2 mol L<sup>-1</sup> NaCl. The porosity value stabilizes at about 0.0076% within 24 to 48 h, but will change in the evolution processes of capillary penetration, corrosion propagation and corrosion products accumulation.

The through coating defects provide the fast pathways for solution penetration and the locations for

forming the occluded corrosion cell on the underlying steel. After about 442 h of immersion in the hot tap water, the steel corrosion under the enamel coating defects may attain a steady state and is controlled by the oxygen diffusion. In the corrosion process, the anion ions such as Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> migrate into the occluded pits, whereas the corrosion products loosely deposit in the pits and gradually transfer to the enamel coating surface via the through defects. As a result, the occluded zones show very low resistances to both ionic transport and active corrosion. But the enamel coating generates no galvanic couple effect on the localized corrosion due to its insulating properties.

This is an excerpt of the article “Initial Corrosion Characteristics of Enamel Coated Carbon Steel in Hot Tap Water.” Full text of the paper is published in Russian J. Electrochemistry, 2021, vol. 57, p. 636.

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF $\text{In}_2\text{Se}_3$ THIN FILMS FROM CITRATE BATH. STRUCTURAL, OPTICAL AND MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS

© 2022 Oualid Dilmi<sup>a</sup>, \* and Mohamed Benaicha<sup>a</sup>, \*\*

<sup>a</sup> Energetic and Solid State Electrochemistry Laboratory, Ferhat Abbas-Setif 1 University, Setif, 19000 Algeria

\*e-mail: O.dilmi@univ-jijel.dz

\*\*e-mail: mdbenaicha@univ-setif.dz

Received April 26, 2020; revised August 10, 2020; accepted August 31, 2020

In this work, indium selenide  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films were synthesized by electrodeposition in potentiostatic mode from aqueous solution containing  $\text{InCl}_3$  and  $\text{SeO}_2$  in acid medium (pH 4.2) with sodium citrate as complexing agent at ambient temperature with heat treatment of electrodeposited films at different temperatures. Voltammetry method was used to investigate the electrochemical behavior of the electrodeposition bath. The structural characterization of elaborate films was performed by X-rays diffraction (XRD) and RAMAN spectroscopy, the morphological one was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), the UV-Visible Spectrophotometry was used to investigate their optical proprieties, whereas the Mott–Schottky measurement was used also to study their semiconducting properties. The results showed that the annealed deposit at 350, 450°C and the as-deposited films take the rhombohedral  $\beta$ -crystal-line phase hR5 of  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , as-deposited and annealed  $\text{In}_2\text{Se}_3$  are photoactive thin films with band-gap energies 1.33, 1.55 eV respectively and belong to n-type semiconductors with number of charge carriers in order of  $10^{21}/\text{cm}^3$ . The obtained deposits have nanometric grain size and less roughness surface.

**Keywords:** electrodeposition,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , thin film, citrate bath, semiconductor, energy gap

**DOI:** 10.31857/S0424857022030069

### CONCLUSIONS

Electrodeposition of indium selenide thin films have been studied in thin paper, obtained films were synthesized from an aqueous solution containing  $\text{InCl}_3$  and  $\text{SeO}_2$  in acid medium (pH 4.2) at ambient temperature using sodium citrate as complexing agent which serve to approximate the deposition potentials, synthesis process was followed by vacuum annealing of elaborated films. It was concluded that electrodeposited  $\text{In}_2\text{Se}_3$  annealed at 350, 450°C and untreated, have the rhombohedral  $\beta$ -phase crystalline structure hR5. As-deposited and annealed  $\text{In}_2\text{Se}_3$  are photoactive thin films with band-gap energies 1.33, 1.55 eV respectively and belong to n-type semiconductors with number

of charge carriers in the order of  $10^{21}/\text{cm}^3$  and composed mainly of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  nano-grains with low roughness surface.

The recorded results would help us understand the process and the good conditions for electrodeposition of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films with nano-grains, good adhesion and smooth surface and open up prospects for research on the same axis.

This is an excerpt of the article “Electrochemical Synthesis of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  Thin Films from Citrate Bath. Structural, Optical and Morphological Investigations.” Full text of the paper is published in Russian J. Electrochemistry, 2021, vol. 57, p. 462.

## INFLUENCE OF VARIANT ELECTROLYTE IN ELECTROCHEMICAL MICROMACHINING OF MICRO HOLES IN SMA USING TAGUCHI OPTIMIZATION

© 2022 B. Mouliprasanth<sup>a, \*</sup> and P. Hariharan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Research Scholar, Department of Manufacturing Engineering, College of Engineering Guindy, Anna University, Chennai, India

<sup>b</sup> Professor, Department of Manufacturing Engineering, College of Engineering Guindy, Anna University, Chennai, India

\*e-mail: [bmouliprasanth@gmail.com](mailto:bmouliprasanth@gmail.com)

Received December 14, 2019; revised June 18, 2020; accepted June 29, 2020

Electrochemical micromachining (ECMM) is one of the commercially successful modern machining processes used in various manufacturing industries. Nitinol, a shape memory alloy (SMA) material used as micro and nano component in bio medical fields is difficult to machine using traditional methods due to its super elasticity and shape memory effect. This problem induced in studying the machining characteristics of NiTi alloy using ECMM process. In this work, an effort is taken to produce micro holes in SMA–NiTi alloy of 0.25 mm thickness using variant electrolytes such as the passivating electrolyte (PE) and the non-passivating electrolyte (NPE) to study the machining characteristics. The variable input parameters considered are voltage, duty cycle and feed rate to study their effect on performance characteristics such as MRR, overcut, circularity and conicity. This study resulted in finding the suitable and optimized parameters for machining Nitinol with PE and NPE with better precision and good surface integrity. Optimization studies are also carried out by Taguchi method using minitab statistical software.

**Keywords:** ECMM, Nitinol, passivating electrolyte, non passivating electrolyte, Taguchi optimization

**DOI:** 10.31857/S0424857022030100

### CONCLUSIONS

Electrochemical micromachining of Nitinol of 0.25 mm thickness is done by creating a micro hole for 500 μm using both passivating electrolyte and non-passivating electrolyte. From the experiments, the machinability of PE and NPE was studied and the optimal parameters were found by using Taguchi method. The effect of various input parameters like voltage, duty cycle and feed rate on MRR, circularity, overcut and conicity was carried out.

For Machining Nitinol,

(i) To get higher MRR, Non-passivating electrolytes can be used.

(ii) To improve geometrical features, passivating electrolyte can be used.

The optimized parameter for MRR and geometrical features is found out and shown in Table 6.

When NPE is used as electrolyte, duty cycle is the most significant parameter followed by voltage and feed rate for the output parameters such as MRR, overcut and conicity. While for circularity, feed rate is

most significant parameter followed by voltage and duty cycle.

When PE is used as electrolyte, duty cycle is the most significant parameter followed by voltage and feed rate for the output parameter MRR. While for overcut, circularity and conicity, feed rate is most significant parameter followed by voltage and duty cycle.

Non passivating electrolyte are aggressive in machining Nitinol as they do not induce passive layer while passivating electrolyte induce the stable passive layer on the material which prevents the aggressive machining on the surface of the material.

The accuracy of the ECMM Process can be enhanced as a rule by varying the electrolyte and electrolytic composition. The parts machined using nitrate solutions are the best for accuracy and surface finish.

This is an excerpt of the article “Influence of Variant Electrolyte in Electrochemical Micromachining of Micro Holes in SMA Using Taguchi Optimization.” Full text of the paper is published in Russian J. Electrochemistry, 2021, vol. 57, p. 197.

## QUANTITATIVE EVALUATION OF GENERIC GLYPHOSATE USING CARBON PASTE ELECTRODE ELECTROCHEMICALLY MODIFIED WITH COPPER IONS

© 2022 Youssef Ibrahim Moharram<sup>a</sup>, \*, Ibrahim Shibl El-Hallag<sup>a</sup>, \*\*, \*\*\*, and Sameh Mahmoud Selim<sup>b</sup>, \*\*\*\*

<sup>a</sup> Analytical and Electrochemistry Research Unit, Chemistry Department, Faculty of Science, Tanta University, Tanta, 31111 Egypt

<sup>b</sup> Microanalysis Laboratory, Kz Corporation for Pesticides and Chemicals, Nubaria, Egypt

\*e-mail: yimoharram@hotmail.com

\*\*e-mail: sameh\_selim2015@yahoo.com

\*\*\*e-mail: i.elhallag@yahoo.com

\*\*\*\*e-mail: samehselim3@gmail.com

Received December 4, 2019; revised March 3, 2020; accepted May 15, 2020

Generic products are not identical to their branded equivalents. They are typically off-patent. Therefore, this paper suggests a selective, reliable, and accurate electrochemical method for quantifying the original and generic glyphosate from Monsanto Roundup<sup>®</sup>, USA and Rotam Agrochemicals, Hong Kong. The reliability of the suggested electroanalytical method was assured. An electrochemically modified carbon paste electrode was used as a working electrode. This working electrode was constructed by depositing a copper layer electrochemically using chronoamperometry under continuous stirring. The copper deposition was conducted for 180 s at the potential of  $-0.8$  V from an aqueous solution of copper sulphate pentahydrate at pH 6.5. Adjust by adding phosphate buffer. Cyclic voltammograms for electrochemically modified CPE versus Ag/AgCl were recorded between ( $-0.8 : 1.4$  V) at a scan rate of  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  in solutions with and without glyphosate. The results showed an enhancing in the oxidation peak current of the copper previously deposited on CPE by the addition of glyphosate. This enhancing in copper oxidation peak may be attributed to glyphosate adsorption on the surface of the electrode and formation of a complex. SW-ASV method was used as an efficient electroanalytical technique for glyphosate quantification. The operating parameters such as accumulation potential and accumulation time were optimized to give maximum oxidation peak current of copper. Calibration curves were constructed in a concentration range ( $2 \times 10^{-6} : 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) for generic, original and standard glyphosate. Calibration curve method was adopted in a comparison. It was observed that there are very minor differences in the slopes of generic, original, and standard glyphosate ( $0.2982\text{--}0.2993\text{--}0.2957 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ ) respectively.

**Keywords:** generic glyphosate, square-wave anodic stripping voltammetry, electrodeposited copper layer, electrochemically modified CPE, chronoamperometry

**DOI:** 10.31857/S0424857022040119

### CONCLUSIONS

This paper has introduced an easy, fast and effective method to quantify glyphosate in its generic form from (Rotam Agrochemicals, Hong-Kong) and original form from (Monsanto-Roundup, USA) as commercial formulations and compare them using the certified reference material of glyphosate from (LGC, Germany). This was done through two steps: the first one was the preparing of electrochemically modified carbon paste electrode and evaluation of its effectiveness using cyclic voltammetric technique under previously optimized conditions. These conditions include scan rate at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , phosphate buffer at pH 6.5,

1 mM  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as deposition solution. The second step was to use the more sensitive SW-ASV technique to quantify glyphosate under previously optimized conditions including accumulation potential at  $-0.8$  V, accumulation time at 120 s, phosphate buffer at pH 6.5, and various concentrations of glyphosate. By using CRM of glyphosate, the results showed that there was a well fitted linear relationship between the net signal value of the peak current  $i_p$  ( $\mu\text{A}$ ) corresponding to glyphosate concentrations  $c$  ( $\mu\text{M}$ ) in the range of concentrations  $2 : 200 \mu\text{M}$ . depending on this linear relationship a reliable calibration curve was successfully built. Further by constructing calibration

curves for the generic and original glyphosate, the results showed that there were insignificant differences in the slopes corresponding to generic glyphosate from (Rotam), original glyphosate from (Monsanto), and standard glyphosate from (LGC-Germany). These slopes have values of (0.2982–0.2993–0.2957  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ) respectively. Based on these results, glyphosate can be quantified in quality control samples in its commercial

form, whether generic or original using previously mentioned method.

This is an excerpt of the article “Quantitative Evaluation of Generic Glyphosate Using Carbon Paste Electrode Electrochemically Modified with Copper Ions.”

Full text of the paper is published in Russian J. Electrochemistry, 2021, vol. 57, p. 644.

## ABSTRACTS

**EFFICIENT WATER OXIDATION CATALYZED  
BY A GRAPHENE OXIDE/COPPER ELECTRODE,  
SUPPORTED ON CARBON CLOTH**

© 2022 Behnam Nourmohammadi Khiarak<sup>a, \*</sup>, Saeed Imanparast<sup>b</sup>, Mahrokh Mamizadeh Yengejeh<sup>c</sup>, Ayda Asaadi Zahraei<sup>d</sup>, Roya Yaghobi<sup>e</sup>, and Mohammad Golmohammad<sup>e, \*\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>b</sup> Biomedical Engineering Department, School of Electrical Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran

<sup>c</sup> Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

<sup>d</sup> Department of Metallurgy and Materials Engineering, Khaje Nasir Toosi University of Technology, Tehran, Iran

<sup>e</sup> Department of Renewable Energy, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

<sup>f</sup> Department of Metallurgy and Materials Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

\*e-mail: b.nourmohammadi1994@gmail.com

\*\*e-mail: mgolmohammad@nri.ac.ir

Received September 14, 2020; revised November 27, 2020; accepted December 4, 2020

Cost-effectiveness, high performance, and stable electrocatalysts toward oxygen evolution reaction (OER) play a vital role in improving energy technology. In this study, composite materials consisting of electrochemically reduced graphene oxide (ERGO)/sulfur-doped copper oxide supported with carbon cloth (CC) was successfully synthesized as an efficient OER electrocatalyst in NaOH electrolyte. The results of the X-ray diffraction pattern revealed the effect of sulfur on copper as dopant and a transformation from GO to reduced GO through an electrochemical route, respectively. Furthermore, scanning electron microscopy micrographs showed the dendritic structure that had a high surface area to be used for electrochemical applications. Moreover, energy-dispersive X-ray spectroscopy revealed the uniformly-successive distribution of Cu and sulfur throughout the structure that enabled a high rate of diffusion of ions and electrons across the electrode and electrolyte interface. As a matter of fact, the prepared electrocatalyst in this work (ERGO/S-doped Cu/CC) showed a small overpotential of 390 mV to reach a current density of 30 mA cm<sup>-2</sup>. The ERGO/S-doped Cu/CC demonstrated good durability under conditions of high applied potential of 0.7 V (vs. Ag/AgCl) and robust alkaline solution. The good OER activity of ERGO/S-doped Cu/CC is related to the presence of the graphene and sulfurized copper, enhancing the electrochemical surface area as well as the synergetic effects of sulfurized copper and ERGO sheets. This efficient and cost-effective electrocatalyst suggests that the prepared electrode can be a candidate for an OER electrode.

**Keywords:** water splitting, oxygen evolution reaction, copper electrocatalyst, graphene oxide, sulfur doping

**DOI:** 10.31857/S0424857022050061

**CONCLUSIONS**

In brief, simple electrodeposition following by a simple solvothermal route was adapted for the preparation of ERGO/S-doped Cu/CC. A defect-rich structure was obtained. The electrochemical results demonstrated good activity for the oxygen evolution reaction. Our work indicated that the unique composition of ERGO and sulfurized Cu on carbon cloth a substrate possesses a high surface area and porosity. The merit of the prepared composite electrode is to facilitate the diffusion rate of ions and enhance the electron charge transfer from the electrode/electrolyte interface. Furthermore, the prepared electrode possesses higher active sites, which is of great importance to the electrochemical water oxidation. In fact, the po-

rous structure of electrochemically reduced graphene oxide in composition with S-doped Cu provided high active sites and open structures to further speed-up ions in the electrolyte to diffuse toward active sites and to accelerate gas release. The developed ERGO/S-doped Cu/CC composites with good electrocatalytic activity provide a promising platform not only for water splitting but also for other applications in supercapacitors, biosensors, and fuel cells.

This is an excerpt of the article “Efficient Water Oxidation Catalyzed by a Graphene Oxide/Copper Electrode, Supported on Carbon Cloth.” Full text of the paper is published in Russian J. Electrochemistry, 2021, vol. 57, p. 1196.

---

---

ПОПРАВКА

---

---

**ПОПРАВКА СТАТЬИ: АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ  
КАК НАНОПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОНО-ИОНООБМЕННИКИ.  
ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2020. ТОМ 56. № 11. С. 963–977.**

© 2022 г. Ю. М. Вольфкович<sup>а, \*</sup>, А. А. Михалин<sup>а</sup>, А. Ю. Рычагов<sup>а</sup>,  
В. Е. Сосенкин<sup>а</sup>, Д. А. Бограчев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: yuvolf40@mail.ru

DOI: 10.31857/S0424857022070180

Были сделаны ошибки в ссылке номер 2 этой статьи.

Правильный вариант ссылки:

Хрущева, М.Л. За что академик А.Н. Фрумкин получил премию им. В.И. Ленина (несколько слов о месте фундаментальных работ по химии в

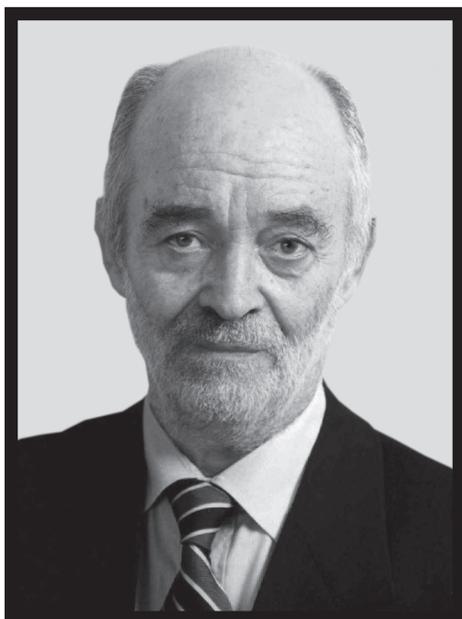
государственном планировании науки в годы “великого перелома”) // Социология науки и технологий. 2018. Т. 9. № 4. С. 21.

DOI: 10.24411/2079-0910-2018-10018

Внесение исправления не повлияло на сделанные авторами выводы.

**МАЛЕВ ВАЛЕРИЙ ВЕНИАМИНОВИЧ**  
**(2 АВГУСТА 1939 г.–25 ФЕВРАЛЯ 2022 г.)**

DOI: 10.31857/S0424857022070179



25 февраля 2022 года ушел из жизни доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, Валерий Вениаминович Малев.

В.В. Малев родился в Ленинграде. В 1956 году он поступил на Химический факультет Ленинградского государственного университета, после окончания ЛГУ в 1961 г. поступил на работу во Всесоюзный институт нефтехимических процессов. Поступив в 1963 г. в аспирантуру при кафедре электрохимии ЛГУ, он начал свою научную карьеру с изучения влияния концентрации фонового электролита на величину предельного диффузионного тока на вращающемся дисковом электроде. Выполненное при этом В.В. Малевым теоретическое рассмотрение вопросов, связанных с темой исследования, получило высокую оценку автора теории конвективной диффузии В.Г. Левича и сотрудников руководимого им в те годы теоретического отдела Института электрохимии АН СССР.

Работая в дальнейшем на химическом факультете ЛГУ в должности младшего научного сотрудника, В.В. Малев изучал закономерности растворения полупроводниковых материалов и параллель-

но продолжал исследования по теоретическому анализу эффектов двойного электрического слоя в кинетике электрохимических процессов. В этих работах с использованием уравнения теории Фрумкина им были получены строгие выражения для скоростей ряда процессов электровосстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода, что позволило расширить способы обработки экспериментальных данных для таких систем.

В 1970 г. В.В. Малев был приглашен на работу в лабораторию физико-химии искусственных и клеточных мембран Института цитологии АН СССР в должности старшего научного сотрудника. Объем физико-химических знаний и опыт исследований, полученные В.В. Малевым за годы обучения и работы на химическом факультете, позволили ему успешно проводить исследования на нетрадиционных для физико-химиков модельных и биологических объектах. Стремление В.В. Малева к описанию экспериментально наблюдаемых закономерностей на уровне строгих количественных соотношений во многом определило как теоретическую направленность ряда его исследований в Институте цитологии, так и широкий спектр обсуждаемых в них проблем. Наряду с вопросами ионной проницаемости мембран, близкими по своему физическому содержанию к кругу задач электрохимической кинетики, им рассматривались проблемы экстракции в среды малой полярности, кинетики смачивания и растекания капель на твердых подложках и свободных пленках, термодинамики и механики тонких пленок, поверхностных и объемных свойств растворов полимеров, а также функционирования так называемых “ионных каналов”, образуемых рядом биологически активных соединений.

Результаты этих исследований были обобщены В.В. Малевым в его докторской диссертации, защищенной в 1983 г. по специальности “Физическая химия”. Решение ряда актуальных вопросов биоэлектрохимии и физической химии в этом цикле исследований вызвало интерес к ним со стороны специалистов-химиков, что отразилось, в частности, в наличии совместных публикаций В.В. Малева с ведущими представителями физико-химических школ Москвы и Петербурга.

В начале 1994 г. В.В. Малев, не прерывая исследований по биологической тематике в Институте цитологии РАН, вернулся на родную кафедру электрохимии Химического факультета СПбГУ в качестве заведующего кафедрой и проработал в этой должности до 2013 г. В эти сложные времена кафедра электрохимии динамично развивалась, наряду с традиционными направлениями исследований процессов электроосаждения и растворения металлов в простых и комплексных электролитах, получило импульс новое научное направление по электрохимии пленок редокс-активных неорганических соединений и проводящих полимеров. Высокий уровень исследований в этой области был обеспечен развитием профессором В.В. Малевым теоретических моделей сложных процессов переноса заряда в полимер-модифицированных электродах. Наиболее существенным результатом явилось создание новой феноменологической теории, описывающей процессы переноса заряда в этих материалах с применением модели однородной пленки. На основе разработанных новых теоретических подходов к описанию процессов переноса заряда в проводящих полимерах были получены математические соотношения для анализа данных спектроскопии электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и низкоамплитудной хроноамперометрии. Эти соотношения были далее расширены с учетом более сложных объектов – неоднородных металл-полимерных систем, таких как композитные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наночастиц металлов-катализаторов.

Наряду с фундаментальной значимостью результатов для описанных выше систем, важной составляющей исследований стала реализация практических разработок, связанных с получением новых электродных материалов для источников тока (литий-ионные аккумуляторы, супер-

конденсаторы), различных каталитических и сенсорных устройств.

Серия фундаментальных работ В.В. Малева “Процессы переноса заряда в проводящих полимерах” получила признание и в 2019 г. была отмечена премией Санкт-Петербургского университета за выдающиеся научные труды. Общее количество опубликованных им статей в рецензируемых журналах превышает 200, а монография “Полимер-модифицированные электроды” стала настольной книгой обучающихся на кафедре электрохимии СПбГУ. Под руководством В.В. Малева было успешно защищено 17 кандидатских диссертаций, он был научным консультантом 2-х докторских диссертаций. На протяжении ряда лет В.В. Малев был председателем диссертационного Совета СПбГУ, членом Ученых советов Технологического университета им. Ленсовета, Института цитологии РАН.

Большое внимание В.В. Малев уделял педагогической деятельности, постоянно обновляя читаемые им оригинальные курсы лекций по теоретической электрохимии, теории электрохимических методов исследования, модифицированным электродам, электрохимии мембран и биоэлектрохимии.

Мы все знали его как очень отзывчивого, доброжелательного и высокоэрудированного человека, готового в любой сложный момент оказать поддержку и прийти на помощь каждому, что снискало ему безграничное уважение среди коллег. Редколлегия журнала “Электрохимия”, многочисленные ученики, коллеги и друзья скорбят вместе с родными и близкими Валерия Вениаминовича и искренне соболезнуют им.

Светлая память о Валерии Вениаминовиче Малеве навсегда сохранится с нами.

*В. В. Кондратьев, О. В. Левин, А. М. Тимонов,  
К. Н. Михельсон, Е. В. Антипов,  
Г. А. Цирина, М. А. Воротынец*