

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 6, 2022

Синтез и исследование электродно-диафрагменных блоков для щелочного электролиза воды <i>В. Н. Кулешов, Н. В. Кулешов, С. В. Курочкин, О. Ю. Григорьева</i>	253
Исследование влияния наличия коррозионных поражений на спектры импеданса анодно-оксидных покрытий <i>И. М. Медведев, А. Е. Кутырев, И. А. Волков</i>	261
Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфокислоты <i>М. А. Ахмедов, Ш. Ш. Хидиров</i>	273
Влияние плотного слоя с ион-электронной проводимостью на характеристики катода ТОТЭ <i>А. В. Никонов, И. В. Семенова, Н. Б. Павздерин, В. Р. Хрустов, Л. В. Ермакова</i>	282
Активность и стабильность платинового наноструктурного катализатора, нанесенного на допированный азотом углеродный носитель <i>Е. А. Могучих, К. О. Паперж, А. А. Алексеенко, Е. Н. Грибов, В. Е. Гутерман</i>	295
Деградация поверхности структурно-модифицированной платиноуглеродной компоненты электродов водородного топливного элемента <i>Н. В. Глебова, А. О. Краснова, А. А. Нечитайлов, А. А. Томасов, Н. К. Зеленина</i>	307
Компакты из легированного бором синтетического алмаза: ускорение катодных реакций путем плазменной и электрохимической обработки электродов <i>А. Г. Кривенко, Р. А. Манжос, В. К. Кочергин, А. С. Коткин, Ю. В. Плесков, М. Д. Кротова, Е. А. Екимов</i>	314

УДК 544.65+66.087.7

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНО-ДИАФРАГМЕННЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

© 2022 г. В. Н. Кулешов^а *, Н. В. Кулешов^а, С. В. Курочкин^а, О. Ю. Григорьева^а **^аНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*e-mail: ghanaman@rambler.ru

**e-mail: oksgrig@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Одним из главных требований при использовании электролизеров воды с щелочным электролитом для нужд малой энергетики является снижение энергопотребления. Энергопотребление может быть снижено, в том числе, за счет изменения способа компоновки электродов и диафрагменного материала. Метод фазовой инверсии, используемый для изготовления пористых диафрагм на полимерной основе для щелочных электролизеров воды, позволил создать электродно-диафрагменный блок, в котором электроды с каталитическими слоями и диафрагменный материал представляют единый элемент. Проведено исследование электролизных ячеек с электродно-диафрагменными блоками разного состава и ячеек традиционной компоновки “с нулевым зазором”.

Ключевые слова: щелочной электролиз воды, электродно-диафрагменный блок, каталитические слои

DOI: 10.31857/S0424857022060056

ВВЕДЕНИЕ

Щелочной электролиз является одним из основных методов генерации водорода для энергетики, металлургии, стекольной и пищевой промышленности. В последние годы появились новые области применения щелочных электролизеров: малая энергетика удаленных объектов на основе возобновляемых источников энергии, производство топлива и окислителя для водородно-кислородных топливных элементов, водородные заправочные станции [1, 2].

Энергопотребление щелочных электролизеров может быть снижено за счет создания новых электрокатализаторов, диафрагменных материалов и изменения способа сборки диафрагма–электрод [3]. Традиционно в щелочном электролизе используют ячейки с зазором между электродами и диафрагмой и с “нулевым зазором”, при котором электроды плотно прижаты к диафрагменному материалу. Появление новых диафрагменных материалов на полимерной основе позволило создать электродно-диафрагменный блок (ЭДБ), в котором электроды с каталитическими слоями и диафрагменный материал представляют единый элемент, что позволяет уменьшить контактное сопротивление на границе диафрагма/электрод и снизить энергопотребление электролизного модуля. Технология мембранно-

электродных блоков (МЭБ) хорошо известна в электролизерах и топливных элементах с твердополимерным электролитом (ТПЭ).

В работе предлагается комплексный подход к созданию электродно-диафрагменного блока для ячеек щелочного электролизера воды, предусматривающий изготовление электродов, модифицированных субмикронными каталитическими слоями, изготовление диафрагменного материала и формирование единого ЭДБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды электродно-диафрагменного блока

В настоящей работе исследовали электроды с пористым покрытием [4, 5], модифицированным катализаторами катодных и анодных процессов. В качестве основы электродов использовали никелевую просечно-вытяжную сетку. На поверхность сетки электролитически наносили пористые покрытия двух типов, при этом в электролит добавляли никелевый или никель-кобальтовый порошок в количестве 10 г/л. При электролизе происходило совместное осаждение на подложке металлического порошка и его закрепление гальванически осаждаемым никелем или никелем–кобальтом. Во всех случаях электролиз проводили плотностью тока 5 А/дм², при температуре

60°C, никелевые аноды располагались с обеих сторон сетки.

Первый тип пористого покрытия – коммерчески доступный никелевый порошок с размером частиц 2–4 мкм наносили из суспензии в стандартной ванне для никелирования состава: сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 350 г/л; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 60 г/л; борная кислота (H_3BO_3) 20–30 г/л; модифицирующие добавки, указанные в [10].

Второй тип пористого покрытия – порошок никель–кобальт наносили из суспензии в гальванической ванне состава: сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 175 г/л; сульфат кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 30 г/л; хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 30 г/л; борная кислота (H_3BO_3) 20–30 г/л; модифицирующие добавки. Порошок никель–кобальта готовили термическим разложением смешанного (в молярном отношении 1 : 1) формиата никеля и кобальта в инертной атмосфере аргона. Синтезируемый порошок пирофорен, что косвенно свидетельствует о наличии наноразмерных частиц и высокоразвитой поверхности.

Оба типа пористых покрытий модифицировали катализаторами катодных и анодных процессов. Формирование одного из самых стабильных катализаторов реакции выделения водорода NiP_x проводили восстановлением из раствора соли никеля гипофосфитом натрия [6]. Готовили водный раствор хлорида никеля с ацетатным буфером, состава сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л; ацетат натрия CH_3COONa – 10 г/л; уксусная кислота CH_3COOH – 10 г/л. В раствор помещали электрод с пористым никелевым покрытием и медленно нагревали. При 30–40°C на частицах пористого покрытия происходит медленное формирование мелкодисперсной каталитически активной структуры.

Модифицирование пористого никелевого покрытия катализатором реакции выделения кислорода никель–кобальтовой шпинелью осуществляли непосредственной пропиткой электродов раствором с последующим прямым термическим разложением. Для этого готовили раствор нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 2 г/л, нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – 4 г/л; хлорида аммония NH_4Cl – 0.3 г/л в смеси бутанола – 24 г/л и изопропанола – 24 г/л. В полученный раствор погружали электрод с пористым никелевым покрытием на 20 мин. Никель–кобальтовую шпинель синтезировали в лабораторном термовакуумном шкафу LHTG 100-200/22-1G разложением в вакууме, повышая температуру от комнатной до 250°C со скоростью 4°C/20 мин и последующей обработкой при 400°C на воздухе. Микрофотографии поверхности образцов были сделаны на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380

(Япония). Дифференциальные кривые распределения пор образцов по радиусам получали с помощью эталонного контактного поромера “Porosimeter 3.2” (MPM&P Research Inc., Canada).

Формующий раствор диафрагм электродно-диафрагменных блоков

Диафрагма в ЭДБ представляет собой матрицу на основе полимера полисульфонового ряда, наполненного диоксидом титана, и армированную полимерной сеткой [7–9]. Для изготовления формующего раствора диафрагмы готовили суспензию просушенного в сушильном шкафу TiO_2 в диметилацетамиде с помощью ультразвукового диспергатора. Полученную суспензию профильтровывали через сито с полимерной сеткой с размером ячейки 0.5 мкм. В полученный фильтрат добавляли полисульфон ПСФ-150 и помещали на 6 ч при постоянной температуре 60°C в вакуумный сушильный шкаф LT-VO/50 LABTEX (Россия).

В качестве основы электродно-диафрагменного блока исследованы три типа диафрагм различного состава: 1 – полисульфон (33%), TiO_2 (67%), порообразователь поливинилпирролидон (15 мас. % от массы полимера) (Д1); 2 – полисульфон (33%), TiO_2 (67%) (Д2); 3 – полисульфон (40%), TiO_2 (60%) (Д3). Полисульфон был приобретен в Институте пластмасс имени Г.С. Петрова. Порообразователь, а также диоксид титана закуплены у фирмы AGFA.

Снижение массы полимера ниже 33% приводит к недостаточному удерживанию гидрофильного наполнителя полимерной матрицей и, как следствие, к разрушению диафрагмы на стадии коагуляции.

Интегральные кривые распределения пор диафрагменного материала по радиусам получали с помощью эталонного контактного поромера “Porosimeter 3.2” (MPM&P Research Inc., Canada).

Формирование электродно-диафрагменного блока

Как известно из технологии мембранно-электродных блоков для топливных элементов и электролизеров с твердополимерным электролитом, каталитические слои на поверхности мембраны формируют напылением суспензии катализатора в растворе мембраны. В работе [3] описана попытка сформировать электродно-диафрагменный блок для щелочного электролизера воды напылением суспензии никеля Реней в диметилацетамиде, растворителе полисульфона. Результаты, приведенные авторами статьи, показали, что ячейка с таким электродно-диафрагменным блоком характеризуется напряжением на 30% выше,

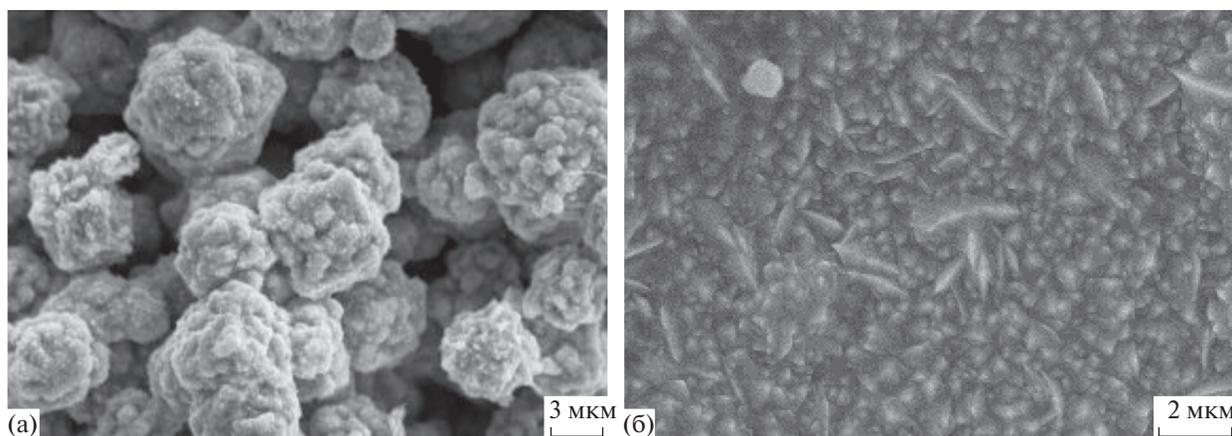


Рис. 1. Пористые электроды, сформированные из гальванической ванны: а – осажденный коммерческий никелевый порошок; б – осажденный порошок никеля–кобальта, полученный термическим разложением смешанного формиата никеля–кобальта.

чем с никелевыми волокнами, испытанными в той же работе.

В настоящей работе была предпринята аналогичная попытка, но с суспензией порошка никель–кобальт в диметилацетамиде, и проводимость каталитических слоев также оказалась недостаточной.

Формирование электродно-диафрагменного блока проводили следующим образом – наносили на армирующую сетку толщиной 500 мкм формирующий раствор диафрагмы, с двух сторон вдавливали электроды и полученный элемент погружали в коагуляционную ванну с температурой 4°C, содержащей 50 мас. % диметилацетамида и 50 мас. % воды [10].

Электрохимические исследования

Электрохимическая активность синтезированных электродов была изучена с использованием стандартной трехэлектродной ячейки и импульсного потенциостата-гальваностата Р-40Х (Россия). Поддержание рабочей температуры электролита в ячейке проводилось с помощью термостата Elmi TW-2.03 (Россия). В качестве электрода сравнения использовали окисно-ртутный электрод Hg/HgO, а вспомогательным электродом выступала пластинка из Pt площадью 2 см².

Определение удельной электропроводности проводилось в тестовой ячейке, выполненной из полисульфона. Иллюстрация с подробным описанием экспериментальной исследовательской ячейки приведена в работе [11]. Исследуемый образец диафрагмы зажимался между двумя никелевыми электродами. Габаритная площадь каждого электрода составляла 64 см², а их поверхность покрыта платиновой чернью.

Вольт-амперные характеристики регистрировали в тестовой щелочной электролизной ячейке из полисульфона. Полученные электроды присоединялись к токоподводам с помощью многочисленных точек контактной сварки, что позволило избежать омических потерь, которые возникают при традиционно применяемом методе поджатия электродов к токоподводам. Токоподводы выполнены из никелевого стержня диаметром 15 мм, который имеет резьбовую часть, проходящую через диафрагменную раму, что дает возможность свободно изменять межэлектродное расстояние и добиваться конструкции с “нулевым зазором” при различной толщине электродов. В качестве выпрямителя тока использовался ИП1200А “Ирбис Т” (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Электроды

Электроды с покрытием никеля и никель–кобальта, приготовленные по вышеописанной технологии, имеют различную морфологию. На рис. 1 приведены микрофотографии пористого покрытия, осажденного из суспензии никелевого порошка в гальванической ванне для никелирования (рис. 1а) и из суспензии никель-кобальтового порошка, полученного термическим разложением смешанного формиата никеля-кобальта (рис. 1б). На микрофотографиях хорошо заметна разница морфологии покрытия, частицы никеля имеют кубическую форму, а частицы порошка никеля–кобальта характеризуются значительно меньшим поперечным сечением и имеют игольчатую структуру.

На рис. 2 приведены микрофотографии пористого покрытия, модифицированного химическим

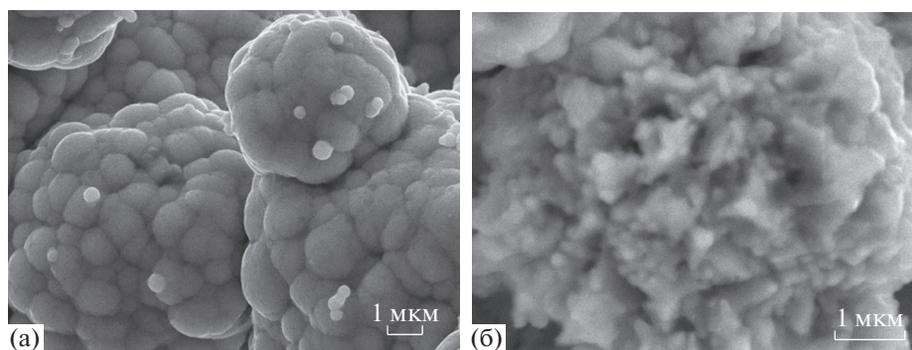


Рис. 2. Пористое покрытие, модифицированное катализатором катодных процессов NiP_x : а – поверхность никелевого порошка; б – поверхность частицы никель-кобальтового покрытия.

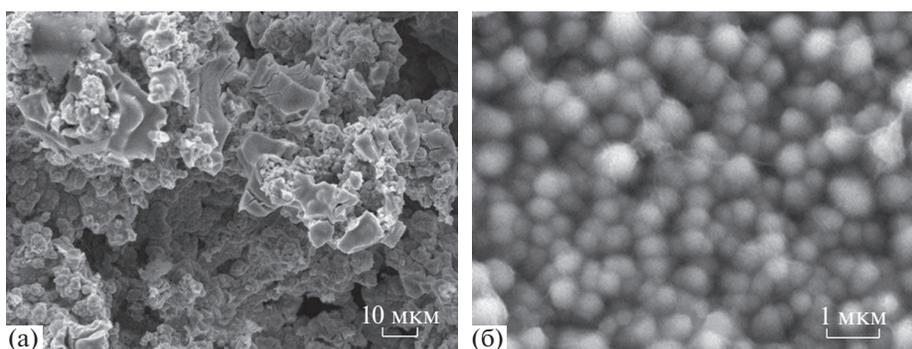


Рис. 3. Пористое покрытие, модифицированное катализатором анодных процессов, NiCo_2O_4 : а – поверхность никелевого порошка; б – поверхность частицы никель-кобальтового покрытия.

осаждением катализатора катодных процессов NiP_x . Характерно, что осаждаемый сплав NiP_x повторяет изначальную структуру частиц покрытия.

На рис. 3 приведены микрофотографии пористого покрытия, модифицированного химическим осаждением катализатора анодных процессов NiCo_2O_4 .

Данные микроскопических исследований хорошо коррелируют с результатами исследований распределения пор по радиусам, проведенных методом контактно-эталонной порометрии, которые представлены на рис. 4.

Пористое покрытие, полученное осаждением никель-кобальтового порошка и модифицированное осаждением катализатором катодных процессов NiP_x (рис. 4, кривая 1) характеризуется наиболее развитой удельной поверхностью, причем для реакции доступны как макро- так и наноразмерные поры. Широкий диапазон распределения пор по радиусам положительно сказывается на транспорте газовых пузырьков, снижая тем самым паразитные омические потери, за счет уменьшения экранирования поверхности электродов генерируемыми газами.

Пористое покрытие, полученное осаждением никелевого порошка (рис. 4, кривая 2) характеризуется меньшей удельной поверхностью, и основные радиусы пор находятся диапазоне 150–500 нм. Наибольшие радиусы пор и наименьшая удельная поверхность характерны для пористого покрытия, модифицированного катализатором анодных процессов – никель-кобальтовой шпинелью (рис. 4, кривая 3), что может быть объяснено принципиально иным способом модифицирования поверхности пористого покрытия. Стоит отметить, что изучение кинетики электродных процессов показывает, что удельная площадь поверхности играет меньшую роль в реакциях анодного выделения кислорода, по сравнению с реакциями выделения водорода.

Поляризационные кривые в тафельских координатах для электродов с катализаторами катодных и анодных процессов представлены на рис. 5 и 6.

Пористое никелевое покрытие, сформированное с помощью никелевого и никель-кобальтового порошка, позволяет снизить перенапряжение

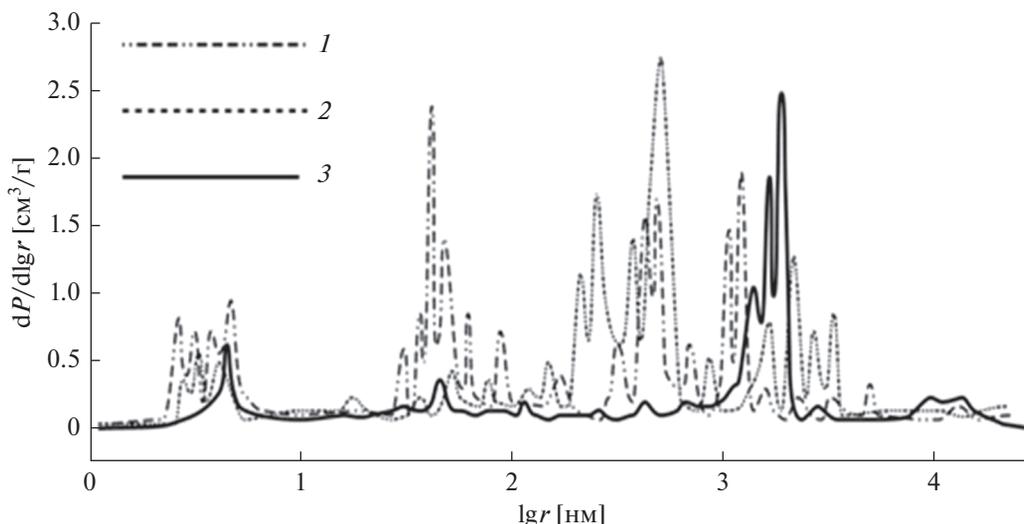


Рис. 4. Дифференциальное распределение пор по радиусам, полученное методом контактно-эталонной порометрии: 1 – пористое покрытие, полученное осаждением никель-кобальтового порошка, модифицированное осаждением NiP_x ; 2 – пористое покрытие, полученное осаждением никелевого порошка, модифицированное осаждением NiP_x ; 3 – пористое покрытие, полученное осаждением никель-кобальтового порошка, модифицированное осаждением NiCo_2O_4 .

выделения водорода на 190–210 мВ и перенапряжение выделения кислорода на 260–300 мВ при плотности тока 300 мА/см² по сравнению с гладкой никелевой сеткой. Модифицирование пористого покрытия катализатором катодных процессов (NiP_x) позволяет дополнительно снизить перенапряжение выделения водорода на 100–

130 мВ. В случае катализатора анодных процессов (NiCo_2O_4) перенапряжение выделения кислорода понижается еще на 120–170 мВ.

Характерно, что при нанесении пористого покрытия и его модифицировании меняется угол наклона поляризационных кривых, что может свидетельствовать об изменении механизма реак-

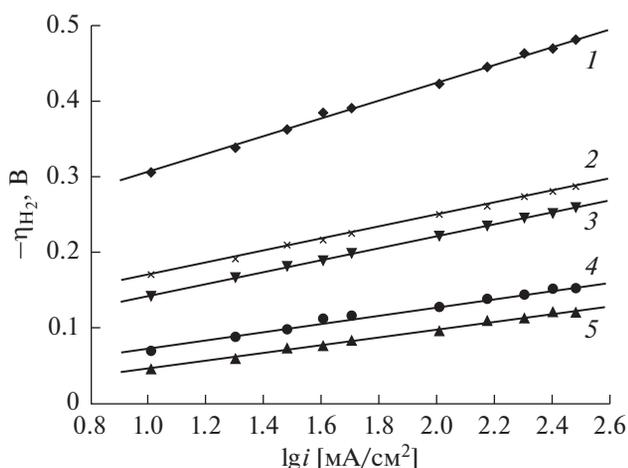


Рис. 5. Поляризационные кривые электродов с катализаторами катодных процессов в тафельских координатах: 1 – никелевая сетка; 2 – никелевая сетка с осажденным никелевым порошком; 3 – никелевая сетка с никель-кобальтовым порошком; 4 – никелевая сетка с осажденным никелевым порошком, модифицированным NiP_x ; 5 – никелевая сетка с никель-кобальтовым порошком, модифицированным NiP_x .

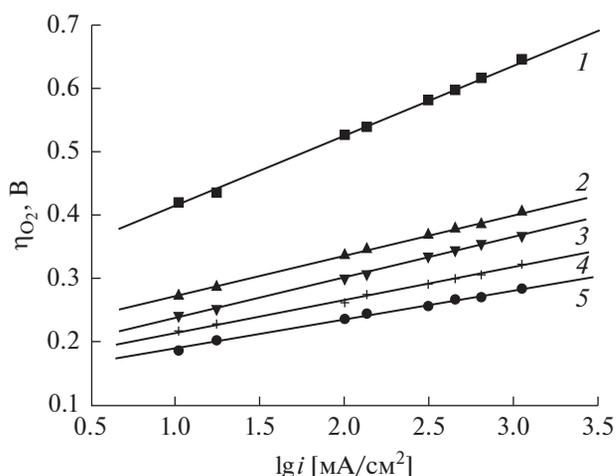


Рис. 6. Поляризационные кривые электродов с катализаторами анодных процессов в тафельских координатах: 1 – никелевая сетка; 2 – никелевая сетка с осажденным никелевым порошком; 3 – никелевая сетка с никель-кобальтовым порошком; 4 – никелевая сетка с осажденным никелевым порошком, модифицированным NiCo_2O_4 ; 5 – никелевая сетка с никель-кобальтовым порошком, модифицированным NiCo_2O_4 .

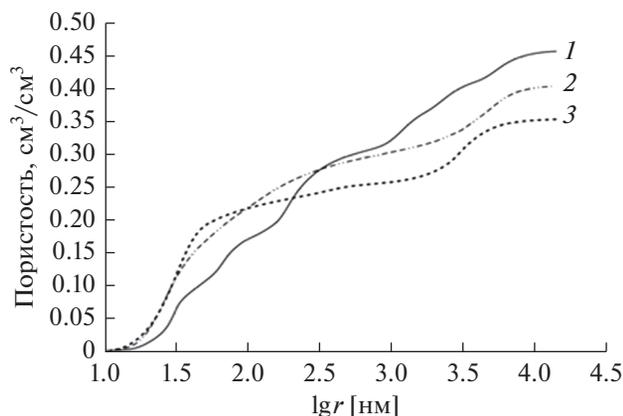


Рис. 7. Интегральная кривая распределения пор диафрагменного материала по радиусам: 1 – полисульфон – 33 мас. % и TiO_2 – 67 мас. %, порообразователь поливинилпирролидон, 15 мас. % от массы полимера (Д1); 2 – 33 мас. %, TiO_2 – 67 мас. %, без порообразователя (Д2); 3 – полисульфон – 40 мас. % и TiO_2 – 60 мас. %, без порообразователя (Д3).

ции. При этом углы наклона поляризационных кривых пористых электродов, сформированных на основе никелевого и никель-кобальтового порошка, практически не отличаются.

Диафрагма

На рис. 7 приведены интегральные кривые распределения пор по радиусам диафрагм, использованных в качестве основы электродно-диафрагменного блока. Как видно из рисунка, отсутствие порообразователя в составе диафрагм приводит к снижению среднего радиуса пор. Суммарная пористость при этом тоже понижается и измеренные значения удельной электропроводности в случае диафрагмы, не содержащей порообразователя, оказались ниже. Самые низкие значения суммарной пористости и удельной электропроводности показал образец Д3: $0.37 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и 2.49 См см^{-1} соответственно. Чуть

выше эти значения были для образца Д2: $0.38 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и 2.57 См см^{-1} . И для образца Д1, содержащего порообразователь, суммарная пористость и удельная электропроводность составили $0.45 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и 2.78 См см^{-1} соответственно. Таким образом, наибольшей пористостью и удельной электропроводностью обладает диафрагма, синтезированная с добавлением порообразователя к формирующему раствору.

Микрофотографии поверхности диафрагмы состава Д1 при разном увеличении приведены на рис. 8.

Электродно-диафрагменный блок

Вольт-амперные характеристики щелочных электролизеров разной компоновки представлены на рис. 9.

Нумерация кривых на рис. 9 определена различной компоновкой электролизера. Кривая 1 соответствует ЭДБ с диафрагмой Д1 и электродами с пористым покрытием, сформированным из суспензии никель-кобальтового порошка и модифицированным катализаторами катодных (NiP_x) и анодных (NiCo_2O_4) процессов. Кривая 2 представляет результаты для ЭДБ с диафрагмой Д2 и электродами с пористым покрытием, сформированным из суспензии никель-кобальтового порошка и модифицированным катализаторами NiP_x и NiCo_2O_4 . Кривая 3 приведена для ячейки “с нулевым зазором”, содержащей диафрагму Д2 и электроды с пористым покрытием, сформированным из суспензии никель-кобальтового порошка и модифицированным катализаторами NiP_x и NiCo_2O_4 . Кривая 4 соответствует ЭДБ с диафрагмой Д3 и электродами с пористым покрытием, сформированным из суспензии никель-кобальтового порошка и модифицированным катализаторами NiP_x и NiCo_2O_4 . Кривая 5 относится к ячейке “с нулевым зазором”, содержащей диафрагму Д3 и электроды с пористым по-

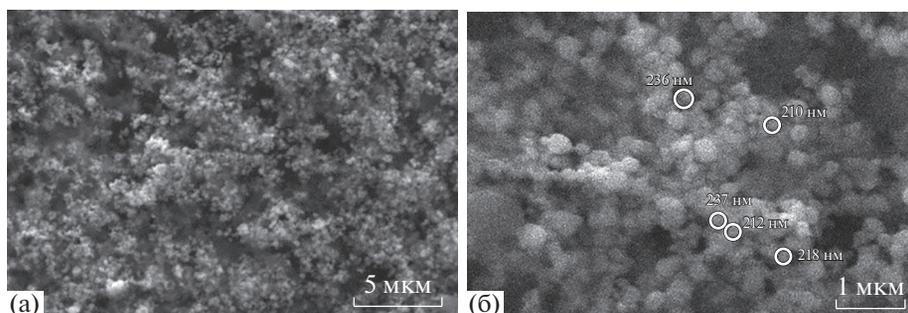


Рис. 8. Микрофотографии диафрагмы состава: полисульфон – 33 мас. %, TiO_2 – 67 мас. %, порообразователь поливинилпирролидон, 15 мас. % от массы полимера.

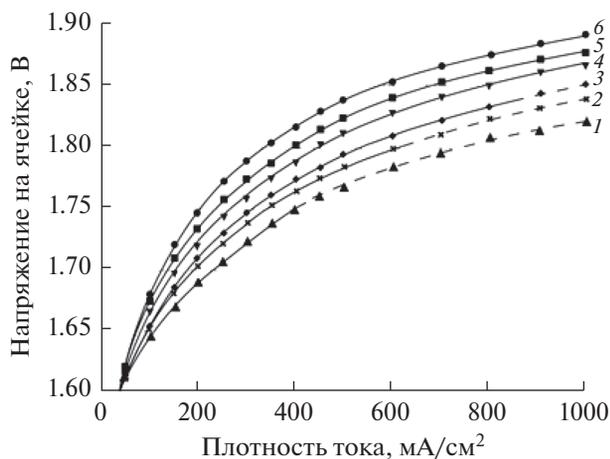


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики щелочных электролизеров разной компоновки, работающих при 90°C и атмосферном давлении.

крытием, сформированным из суспензии никель-кобальтового порошка и модифицированным катализаторами NiP_x и NiCo_2O_4 . Кривая 6 приведена для ЭДБ с диафрагмой ДЗ и электродами с пористым покрытием, сформированным из суспензии коммерческого никелевого порошка и модифицированным катализаторами NiP_x и NiCo_2O_4 .

Как видно из рис. 9, наименьшим напряжением характеризуется ячейка с электродно-диафрагменным блоком (1). Однако, как показали исследования, чистота генерируемых газов резко снижается от 99,86 до 97–98% H_2 при плотностях тока выше 400 mA/cm^2 . Также снижение чистоты генерируемых газов отмечено для электродно-диафрагменного блока (2), при плотностях тока выше 600 mA/cm^2 . При этом, ячейка с такой же диафрагмой (3) показывает снижение чистоты газов при плотностях тока выше 900 mA/cm^2 . Снижение чистоты генерируемых газов в электродно-диафрагменном блоке может быть объяснено тем, что полимерная матрица блокирует отвод генерируемых газов с поверхности электрода, находящейся с ней в контакте.

Дальнейшие исследования проводили с диафрагмой с минимальным количеством гидрофильного наполнителя и без порообразователя. Электролизная ячейка с электродно-диафрагменным блоком (4) показывает более низкое напряжение по сравнению с ячейкой того же состава, но с “нулевым зазором” (5). Самое высокое напряжение показывает электродно-диафрагменный блок (6), в состав которого входили электроды с пористым покрытием, сформированным из суспензии никелевого порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования создан электродно-диафрагменный блок для электролизеров воды с щелочным электролитом. При использовании одних и тех же диафрагменных материалов и электродов, компоновка электролизной ячейки электродно-диафрагменным блоком позволяет снизить энергозатраты на производство водорода, по сравнению с традиционным “нулевым зазором”. Это может быть объяснено снижением контактного сопротивления на границе электрод/диафрагма. С другой стороны, блокирование части поверхности электрода диафрагменным материалом приводит к необходимости снижать газопроницаемости диафрагменного материала, в первую очередь за счет снижения пор больших радиусов и суммарной пористости. В результате работы также создан новый тип пористого покрытия для катодов и анодов щелочных электролизеров, что позволило увеличить удельную поверхность и снизить перенапряжение выделения водорода и кислорода. В дальнейшем представляется интересным заменить пористую диафрагму ЭДБ на анионообменную мембрану, позволяющую работать щелочному электролизеру в более широком интервале концентраций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках гранта РНФ “Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами”, проект № 22-29-01429 “Щелочной электролизер воды на основе анионообменных мембран”, 2022–2023 гг.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Grigoriev, S.A., Kurochkin, S.V., and Millet, P., Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 29441.
2. Kuleshov, N.V., Dovbysh, S.A., Kurochkin, S.V., and Slavnov, Yu.A., High-pressure alkaline water electrolyzer for renewable energy storage systems. “Proc. of 3rd Renewable Energies, Power Systems & Green Inclusive Economy (REPS-GIE)” Conf., 23–24 April 2018, IEEE, Casablanca, Morocco, <https://doi.org/10.1109/REPSGIE.2018.8488805>
3. Vermeiren, Ph., Moreels, J.P., Claes, A., and Beckers, H., Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, p. 9305.

4. Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Grigoriev, S.A., Udris, E.Y., Millet, P., and Grigoriev, A.S., Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 36.
5. Кулешов, Н.В., Удрис, Е.Я., Кулешов, В.Н. Способ изготовления электродов с пористым никелевым покрытием для щелочных электролизеров воды. Пат. 2534014 (Россия).
6. Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Dovbysh, S.A., Udris, E.Y., Slavnov, Y.A., Grigoriev, S.A., and Yashutulov, N.A., High-performance composite cathodes for alkaline electrolysis of water, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, p. 389.
7. Кулешов, Н.В., Терентьев, А.А., Кулешов, В.Н. Способ изготовления мембраны для электролитического разложения воды. Пат. 2322460 (Россия).
8. Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Kurochkin, S.V., Udris, E.Y., and Slavnov, Y.A., Polymeric composite diaphragms for water electrolysis with alkaline electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, p. 600.
9. Kuleshov, N.V., Polysulfone-based polymeric diaphragms for electrochemical devices with alkaline electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 928.
10. Кулешов, Н.В., Кулешов, В.Н., Довбыш, С.А. Способ изготовления электродно-диафрагменного блока для щелочных электролизеров воды. Пат. 2562457 (Россия).
11. Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Kurochkin, S.V., Fedotov, A.A., Sleptsova, E.E., Blinov, D.V., Gavriluk, A.A., and Zhmurko, I.E., Water electrolyzer for renewable energy systems // E3S Web of Conferences. 2021. V. 289. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128905004>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАЛИЧИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ НА СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. И. М. Медведев^а *, А. Е. Кутырев^а, И. А. Волков^а

^аФедеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ), Москва, Россия

*e-mail: medvedevim@viam.ru

Поступила в редакцию 30.09.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 14.12.2021 г.

В настоящей работе для наполненных (Ан. Окс. нв) и ненаполненных (Ан. Окс.) покрытий на алюминиевом сплаве системы Al–Cu–Li–Zn рассмотрено изменение спектров импеданса при коррозионных испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана. При испытаниях в растворе NaCl показано наличие сильного снижения барьерных свойств покрытий, выражающееся в снижении модуля импеданса в области низких частот, при появлении коррозионных поражений. Для испытаний в растворе NaCl характерна большая скорость увеличения коррозионных поражений, особенно для ненаполненных покрытий. При испытаниях в камере солевого тумана рост коррозионных поражений происходит на порядок медленнее, чем при испытаниях в растворе NaCl, преобладают единичные коррозионные поражения.

Ключевые слова: анодно-оксидные покрытия, электрохимия, спектроскопия электрохимического импеданса, алюминиевые сплавы, коррозионные испытания

DOI: 10.31857/S042485702206007X

ВВЕДЕНИЕ

Современные защитные покрытия на алюминиевых сплавах обладают высокой стойкостью к воздействию коррозионных факторов окружающей среды, в связи с чем необходимо развитие методов испытаний, позволяющих получить сведения об изменении свойств в начальный период испытаний [1–4]. Для указанных целей наилучшим образом подходят электрохимические методы, в частности импедансная спектроскопия, являющаяся основным методом электрохимических исследований для неметаллических покрытий.

Одним из наиболее эффективных способов анализа спектров импеданса покрытий, в том числе анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах, является аппроксимация эквивалентными электрическими схемами (ЭЭС). С использованием пассивных элементов, возможно создание эквивалентных схем, характеризующих защитные свойства покрытий с учетом их структуры. Для ненаполненных анодно-оксидных покрытий чаще всего применяется простая схема, состоящая из одного параллельного R C(SPE)-контура, последовательно соединенного с сопротивлением электролита и оснастки Rs [5–9]. В

связи с наличием емкости и активного сопротивления наполненного слоя для корректного моделирования импеданса наполненных покрытий необходимо применение ЭЭС как минимум с двумя R-CPE(S)-контурными [5, 6, 10, 11]. При выборе ЭЭС необходимо учитывать неоднозначность моделирования импеданса: один и тот же спектр импеданса может быть описан различными ЭЭС. Предпочтительны модели, основанные на физических принципах. Например, в работах [12–14] предложена и опробована на анодно-оксидных покрытиях алюминиевых сплавов марок 2024, 6061, 7075 ЭЭС, количественно учитывающая пористость и образование локальных коррозионных поражений. Однако, для корректного определения параметров трех R-C-контуров необходимы независимые измерения пористости и размеров локальных коррозионных поражений в процессе испытаний, что затруднительно осуществить в процессе коррозионных испытаний. Следует отметить, что добавление дополнительных элементов может уменьшить ошибку аппроксимации, но добавленные элементы могут не нести физического смысла.

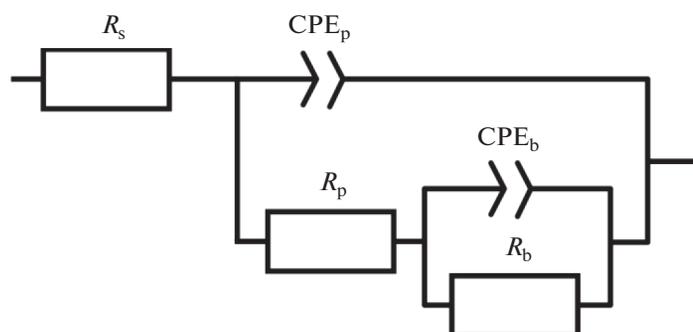


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) для исследуемых покрытий.

Импеданс покрытий может существенно меняться в процессе коррозионных испытаний, например может наблюдаться наполнение ненаполненных покрытий при испытаниях в камере солевого тумана (КСТ), характеризующихся повышенной температурой и влажностью [15], и образование коррозионных поражений [12, 13]. В ряде работ [7, 9, 12, 13] для учета процессов наполнения или возникновения коррозионных поражений к типичным для исследованных покрытий ЭЭС добавляются дополнительные элементы.

Целью настоящей работы является оценка изменения спектров импеданса при возникновении коррозионных поражений на покрытиях алюминиевого сплава системы Al–Cu–Li–Zn при коррозионных испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.2 “Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования” Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

В настоящей работе в качестве основы для формирования покрытий использован деформируемый алюминиевый сплав системы Al–Cu–Li–Zn марки В-1461, который относится к алюминий-литиевым сплавам третьего поколения, для которых характерно пониженное содержание лития и дополнительное легирование цинком [1, 2]. Сплав марки В-1461 отличается высокой прочностью ($\sigma_B \geq 540$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 490$ МПа), свариваемостью, пониженной плотностью (2.63 г/см³), повышенным модулем упругости (79 – 80 ГПа). По результатам комплексной оценки коррозионных свойств при натуральных, ускоренных и натурно-ускоренных коррозионных испытаниях показано, что сплав В-1461 обладает большей коррозионной стойкостью в сравнении с В96Ц3п.ч.-Т12 [3].

Анодирование образцов алюминиевого сплава выполнялось в 20%-ном растворе серной кислоты в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм² в течение 30 мин. После анодирования образцы наполнялись в горячей дистиллированной воде (Ан. Окс. нв) или не наполнялись (Ан. Окс.). Наполнение проводилось в течение 30 мин при температуре воды не менее 98°C . Электрохимические измерения проводили аналогично работам [15, 17, 18] с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки с площадью рабочего электрода 38 см² при испытаниях Ан. Окс. нв в растворе NaCl и 10 см² для всех остальных. Измерения выполняли с использованием многоканальной системы для электрохимических измерений на базе VSP-300 (Bio-Logic S.A., Франция) с компьютерным управлением. Импедансная спектроскопия проводилась в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц посредством приложения синусоидального сигнала амплитудой 10 мВ относительно свободного потенциала. В качестве электролита использовался нейтральный 3%-ный раствор NaCl. Платиновая сетка служила противозаводом; использовался хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl.

Для количественной оценки электрохимических параметров исследованных покрытий использовалась ЭЭС с двумя R-CPE-контурами (рис. 1), один из которых (CPE_b, R_b) отражает свойства барьерного слоя анодно-оксидного покрытия, а второй (CPE_p, R_p) – свойства пористого слоя. Элемент R_s обозначает активное сопротивление оснастки и электролита.

На всех диаграммах Бode импеданса представлены как экспериментальные данные в виде точек, так и результаты моделирования спектров импеданса с использованием ЭЭС в виде линий.

Для исследования изменения спектров импеданса под действием коррозионных поражений образцы подвергались коррозионному воздействию 3%-ного раствора NaCl и нейтрального солевого тумана в камере солевого тумана (КСТ) в соответствии с ГОСТ Р 52763–2007. После 24, 72,

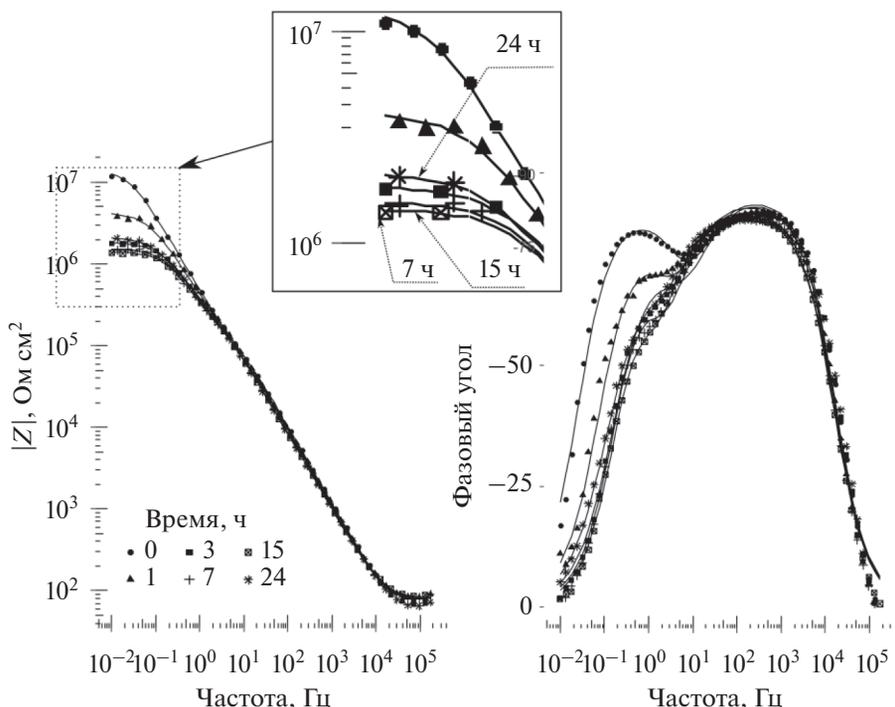


Рис. 2. Диаграммы Бодэ импеданса покрытия Ан. Окс. в первые сутки испытаний в растворе NaCl.

120, 168, 240, 336, 504, 720, 1056 ч испытаний в КСТ образцы доставали, в течение суток проводили электрохимические измерения в четырех секторах образца, после чего продолжали испытания в КСТ. Проводилось 4 параллельных измерения различных участков покрытия. При испытаниях в NaCl образец периодически извлекался из ячейки для оценки площади коррозионных поражений, после чего образец возвращался на испытания без замены электролита в ячейке. Параметры ЭЭС после испытаний в КСТ приведены в формате “среднее значение по 4 точкам \pm стандартное отклонение параметра между точками”. Параметры ЭЭС после испытаний в растворе NaCl представлены в формате “расчетное значение \pm ошибка подбора параметра”. Для всех проводимых измерений активное сопротивление электролита и оснастки R_s подбиралось один раз для образца в исходном состоянии (до проведения коррозионных испытаний) и далее фиксировалось, вследствие чего значения этого параметра не приводились в таблицах. При испытаниях покрытий в ячейке с площадью 10 см^2 $R_s \sim 21$ и $\sim 56 \text{ Ом см}^2$ для ячейки 38 см^2 . Для удобства восприятия значения активного сопротивления представлены в следующих единицах: Ом, кОм, МОм, а емкостные параметры элементов постоянной фазы условно имеют размерность мкФ см^{-2} , нФ см^{-2} , поскольку при значениях степенного показателя, близких к единице, элемент постоянной фазы можно считать эквивалентом конденсатора.

Оценка площади коррозионных поражений проводилась с использованием цифровой фотографии с последующим выделением коррозионных поражений и подсчетом площади коррозионных поражений относительно области, в которой проводились электрохимические измерения. Для обработки изображений использовалось свободное программное обеспечение ImageJ 1.53.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение спектров импеданса ненаполненных покрытий

Испытания в растворе NaCl. Как было ранее показано [15], для ненаполненных покрытий при испытаниях в растворе NaCl наблюдается быстрая деградация барьерных свойств, выражающаяся в снижении модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц и уменьшении ширины пика фазового угла. В части параметров ЭЭС указанные изменения соответствуют снижению активного сопротивления R_b и увеличению емкостного параметра Q_b . Поскольку наиболее существенные изменения происходят в первые 24 ч, в настоящей работе проведены изменения импеданса в первые 24 ч с малой дискретностью по времени. После каждого измерения проводилось сканирование поверхности с высоким разрешением (600 dpi) для обнаружения коррозионных поражений. На рис. 2 представлены спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в первые 24 ч испытаний в растворе NaCl. Наиболее

Таблица 1. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. при испытаниях в растворе NaCl

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _б		R _б , МОм см ²	СРЕ _р		R _р , кОм см ²	
	Q _б , мкФ см ⁻²	n _б		Q _р , мкФ см ⁻²	n _р		
0	0.66 ± 0.05	0.90 ± 0.02	3.74 ± 0.15	0.80 ± 0.04	0.95 ± 0.01	52 ± 9	—
1	0.97 ± 0.05	0.85 ± 0.03	1.04 ± 0.03	0.93 ± 0.03	0.94	80 ± 11	0.001
3	1.35 ± 0.08	0.80 ± 0.03	0.45 ± 0.02	0.90 ± 0.05	0.95 ± 0.01	43 ± 7	0.003
7	1.66 ± 0.09	0.90 ± 0.03	0.32 ± 0.01	1.15 ± 0.03	0.92	86 ± 8	0.003
15	1.96 ± 0.12	0.94 ± 0.04	0.25 ± 0.01	1.25 ± 0.03	0.92	120 ± 8	0.013
24	1.56 ± 0.14	0.77 ± 0.06	0.48 ± 0.04	1.15 ± 0.06	0.93 ± 0.01	87 ± 20	0.027

явно выраженные изменения спектра наблюдаются в первые 3 ч испытаний, далее форма спектров изменяется менее значительно, но, тем не менее, наблюдается устойчивое снижение модуля импеданса в области низких частот, достигающее одного порядка: с 10^7 до 10^6 Ом см². В первые 3 ч также наблюдается существенное изменение фазового угла в области низких частот: в исходном состоянии и после 1 ч погружения в раствор NaCl спектр фазового угла характеризуется наличием двух явно выраженных пиков фазового угла, после 3 ч пик в области низких частот становится менее выраженным, но, тем не менее, применение двухконтурной ЭЭС (рис. 1) позволяет выявить параметры двух колебательных контуров. В ряде работ для моделирования спектров импеданса ненаполненных покрытий с коррозионными поражениями в дополнение к элементам, отражающим параметры барьерного и пористого оксидного слоя добавляются элементы, характеризующие емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда. Однако, для корректного подбора параметров необходимо наличие различий более чем в несколько порядков в емкости оксидного слоя и двойного электрического слоя в области коррозионных поражений, что зачастую не наблюдается. В противном случае, при сопоставимых значениях емкости экспериментально затруднительно различить вклад двойного электрического слоя в общий импеданс, поскольку емкости параллельно соединенных конденсаторов складываются. Таким образом, разделение емкостных эффектов, связанных с образованием двойного электрического слоя в области коррозионных поражений и связанных с диэлектрическими свойствами оксидного слоя, с использованием только импедансной спектроскопии затруднено. Необходима независимая проверка другими методами, такими как электронная микроскопия, что невозможно без разрушения образцов и, как следствие, непригодно

для исследования кинетики изменения электрохимических свойств покрытий.

Попытка аппроксимации спектров импеданса ненаполненного покрытия ЭЭС, предлагаемыми для учета влияния наличия коррозионных поражений и связанных с ними емкости двойного электрического слоя, не привели к удовлетворительным результатам. В табл. 1 приведены результаты подбора параметров ЭЭС в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. В табл. 1 и далее в том случае, если погрешность определения параметра составляла менее чем минимально значащее число (например, менее 0.01 для параметра n_p), погрешность не указывалась.

Наибольшие изменения параметров ЭЭС происходят в первые 3 ч: увеличивается емкостной параметр Q_b , активное сопротивление барьерного слоя R_b снижается на один порядок. Степенной параметр n_b изменяется только после 24 ч испытаний. В процессе увеличивается емкость пористого слоя, что свидетельствует о заполнении пор продуктами коррозии, в то время как активное сопротивление флуктуирует в диапазоне 43–120 кОм см². Степенной показатель n_p не меняется на исследованном промежутке времени. Наибольшее влияние на изменение формы спектров и параметров ЭЭС оказывают первые единичные коррозионные поражения, площадь которых не превышает 0.003% от площади исследуемой поверхности образца. Дальнейший рост площади коррозионных поражений (рис. 3, табл. 1) оказывает меньшее влияние, происходит дальнейшее уменьшение активного сопротивления барьерного слоя R_b , вызывающее снижение модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц. Дальнейшее изменение параметров ЭЭС известно из ранее опубликованной работы [15]: наблюдается дальнейшее снижение активного сопротивления R_b и рост емкостного параметра Q_b , связанные с образованием двойного электрического слоя в областях кор-

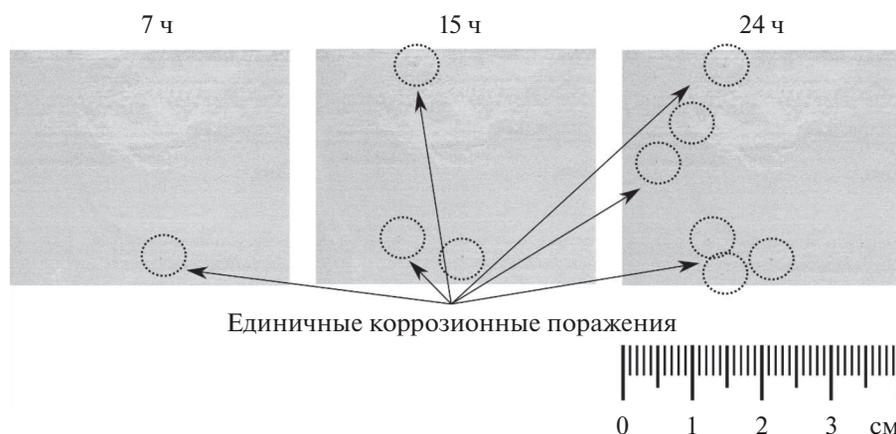


Рис. 3. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. в первые сутки испытаний в растворе NaCl.

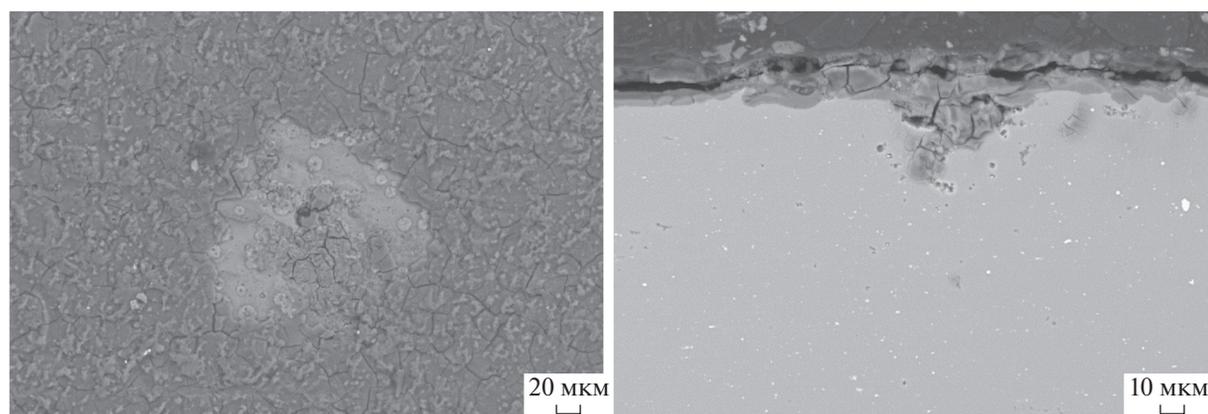


Рис. 4. Микроснимки коррозионных поражений образца Ан. Окс. после испытаний в растворе NaCl.

розионных поражений. Для ненаполненных покрытий характерны значительные по площади коррозионные поражения, сопровождаемые разрушением покрытия в области их образования (рис. 4).

Испытания в камере солевого тумана. При испытаниях ненаполненных покрытий (Ан. Окс.) в камере солевого тумана (КСТ) наблюдается динамика изменения спектров импеданса (рис. 5, рис. 6) и развития коррозионных поражений (рис. 7), отличная от испытаний в растворе NaCl. В первую очередь следует отметить низкую скорость развития коррозионных поражений, вследствие чего выбрана большая общая продолжительность испытаний (до 1056 ч). Так, на исследованном участке покрытия площадь коррозионных поражений при испытаниях в растворе NaCl в течение суток, была зафиксирована только в период 504–720 ч испытаний в КСТ. Образование первого коррозионного поражения площадью 0.023% после 24 ч испытаний приводит к сниже-

нию модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц (рис. 5), что свидетельствует о повреждении барьерного слоя и снижении барьерных свойств покрытия. Однако, далее, в отличие от испытаний в растворе NaCl, не происходит значительного роста площади коррозионного поражения, а происходит торможение роста площади коррозионного поражения. Модуль импеданса в области низких частот возвращается к исходным значениям и остается на уровне, сопоставимом с исходными значениями, до окончания испытаний.

В течение всего срока испытаний параметры, характеризующие емкостные свойства пористого слоя (Q_p , n_p), остаются практически неизменными, в то время как активное сопротивление пористого слоя R_p сначала резко снижается практически до нуля, что является следствием отсутствия выраженного второго пика фазового угла, а затем, под действием наполнения в процессе испытаний, начинает расти (табл. 2). При этом после 336 ч испытаний спектры импеданса начинают приближаться по форме к спектрам импеданса на-

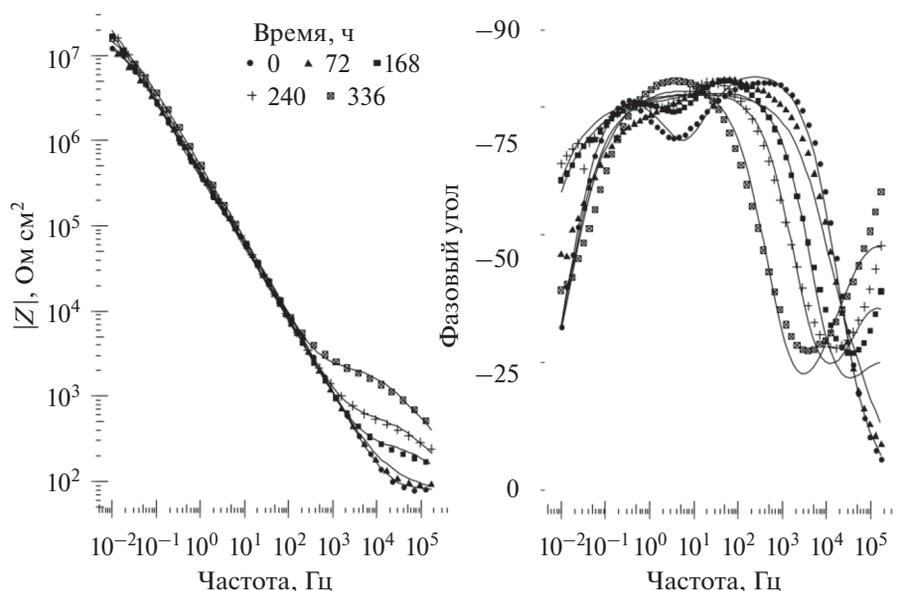


Рис. 5. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в первые 336 ч испытаний в КСТ.

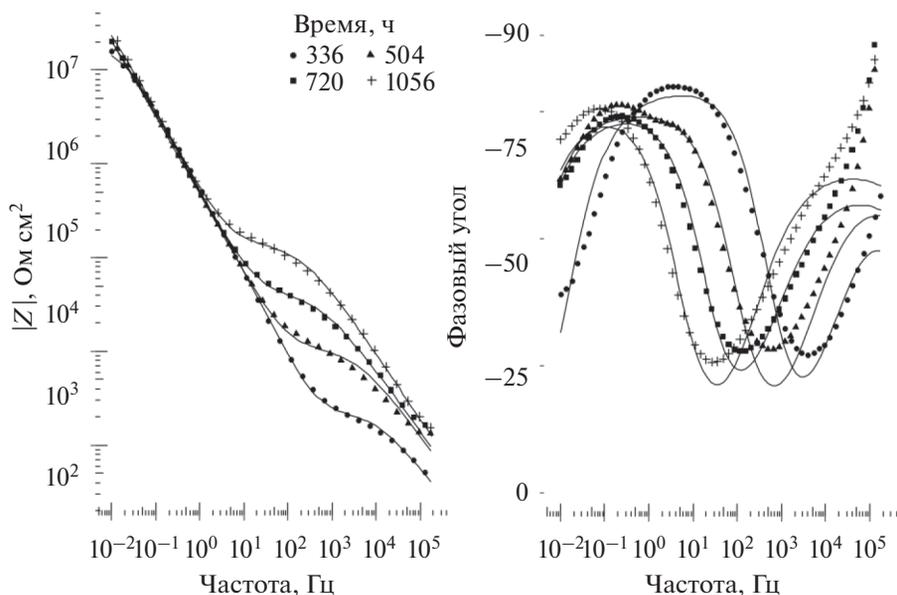


Рис. 6. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в период 336–1056 ч испытаний в КСТ.

полненного покрытия. Емкость барьерного слоя снижается в процессе испытаний, особенно после 240 ч, что сопровождается снижением степенного параметра n_b . При этом наблюдается рост активного сопротивления R_b , достигающего 19 ± 9 МОм см² после 1056 ч в сравнении с 3.8 ± 2.7 МОм см² в исходном состоянии. Единичное коррозионное поражение, возникшее после 24 ч испытаний (рис. 7) несущественно изменяет свой размер в процессе испытаний: от 0.023 до 0.029% площади исследуемой поверхности.

Изменение спектров импеданса наполненных покрытий

Испытания в растворе NaCl. В связи с тем, что наполненные покрытия обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с ненаполненными, была выбрана большая продолжительность испытаний, до 1440 ч в растворе NaCl.

Для покрытий, наполненных в горячей воде (Ан. Окс. нв), наблюдается динамика изменения спектров импеданса (рис. 8), отличная от ненаполненных покрытий (Ан. Окс.). Так, появление

первых коррозионных поражений после 72 ч не вызывает резкого падения барьерных свойств покрытия (параметр R_b , характеризующий активное сопротивление в области низких частот, табл. 3). При этом значительных изменений в емкостных параметрах Q_b , n_b не наблюдается.

Снижение активного сопротивления барьерного слоя R_b происходит постепенно в течение всего срока испытаний. Самое существенное снижение, на один порядок, до 1.2 ± 0.1 кОм см² происходит после 1440 ч испытаний, когда площадь коррозионных поражений составляет 14.6%. В то время как модуль импеданса снижается незначительно в области низких частот, модуль импеданса снижается на частотах более 1 Гц, что свидетельствует о деградации наполненного слоя согласно модели, предложенной Мансфельдом [13] для учета влияния повреждений на спектры импеданса анодно-оксидных покрытий, что находит отражение в небольшом снижении активного сопротивления наполнения R_p . Дальнейшее увеличение площади коррозионных поражений (504–720 ч) приводит к снижению модуля импеданса по всему диапазону частот, сопровождаемое снижением как активного сопротивления наполнения R_p , так и активного сопротивления барьерного слоя R_b , что свидетельствует о повреждении как наполненного, так и барьерного слоя. Так же, образование коррозионных поражений приводит к увеличению емкостного параметра Q_b , что связано с образованием двойного элек-

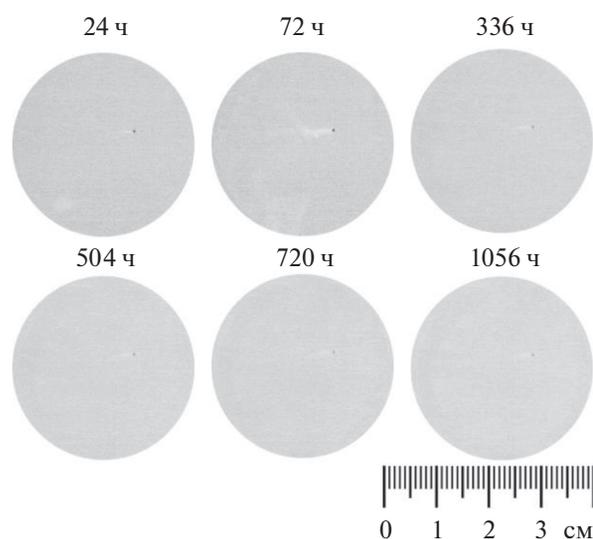


Рис. 7. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. при испытаниях в КСТ.

трического слоя, емкость которого добавляется к емкости барьерного слоя. После того, как значительная часть образца (коррозионные поражения составляют 14.6% от общей площади поверхности) покрыта коррозионными поражениями (рис. 9), наблюдается сильное снижение модуля импеданса. При этом исчезает пик фазового угла, характерный для наполненных покрытий и для описания спектра импеданса достаточно ЭЭС на

Таблица 2. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. при испытаниях в КСТ

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _b		R_b , МОм см ²	СРЕ _p		R_p , кОм см ²	
	Q_b , мкФ см ⁻²	n_b		Q_p , мкФ см ⁻²	n_p		
0	0.96 ± 0.18	0.93 ± 0.02	3.8 ± 2.7	0.91 ± 0.19	0.92 ± 0.04	56.1 ± 6.2	—
24	1.00 ± 0.39	0.90 ± 0.03	4.5 ± 1.4	0.72 ± 0.31	0.88 ± 0.04	0.04 ± 0.02	0.023
72	0.78 ± 0.28	0.86 ± 0.03	4.6 ± 2.1	0.99 ± 0.28	0.89 ± 0.05	0.05 ± 0.02	0.023
168	1.37 ± 0.19	0.83 ± 0.02	6.7 ± 1.7	0.54 ± 0.09	0.91 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.025
240	0.75 ± 0.40	0.78 ± 0.04	14 ± 11	1.06 ± 0.29	0.90 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.024
336	0.65 ± 0.18	0.75 ± 0.02	21 ± 20	1.09 ± 0.16	0.90 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.026
504	0.39 ± 0.15	0.74 ± 0.02	32 ± 20	1.19 ± 0.12	0.89 ± 0.02	0.55 ± 0.05	0.026
720	0.34 ± 0.07	0.70 ± 0.01	20 ± 8	1.21 ± 0.17	0.88 ± 0.02	3.41 ± 0.64	0.028
1056	0.36 ± 0.09	0.68 ± 0.02	19 ± 9	1.34 ± 0.10	0.87 ± 0.02	12.3 ± 1.1	0.029

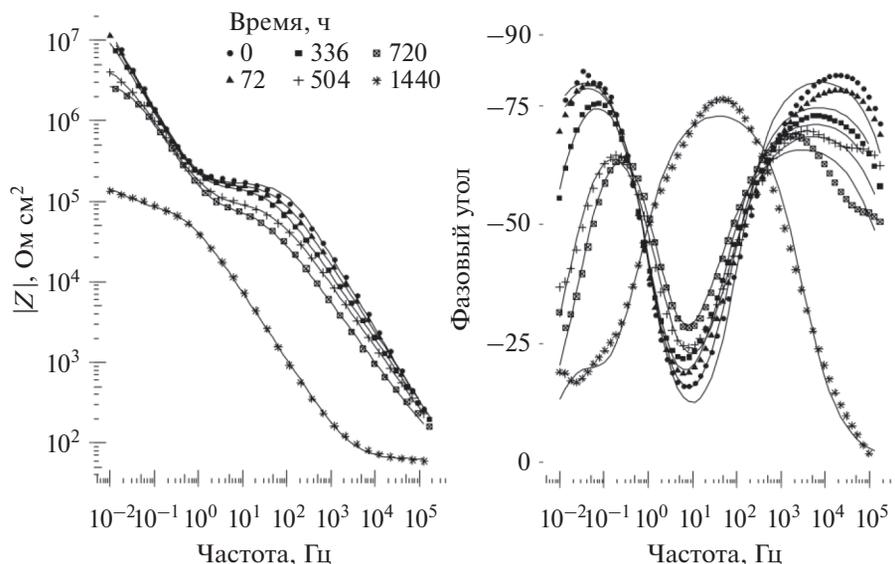


Рис. 8. Диаграммы Бode импеданса покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl.

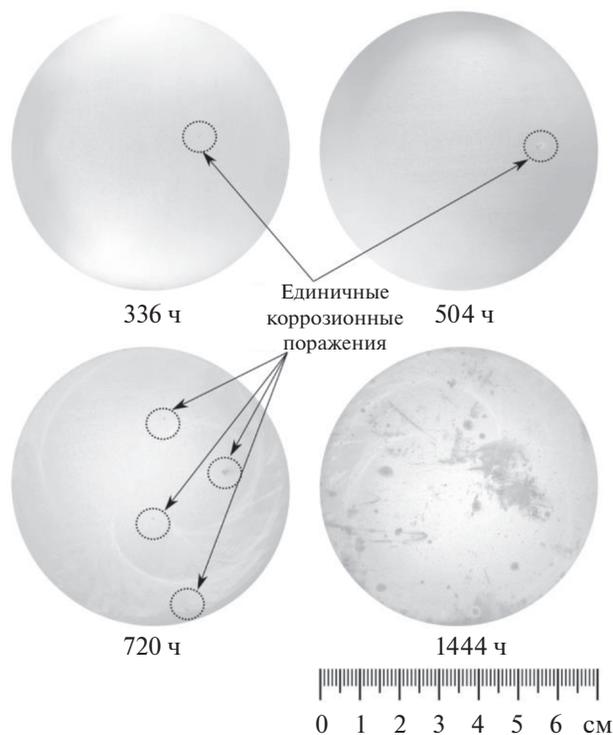


Рис. 9. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl.

основе одного R-CPE-контура, ранее использованной для подбора параметров ненаполненного покрытия. Данный переход связан с существенным нарушением всей поверхности анодно-оксидного покрытия (рис. 10), вследствие чего наполненный слой оказывает пренебрежительно

малый вклад в формирование импеданса покрытия. Как следствие, преобладает емкость двойного электрического слоя и соответствующее сопротивление переносу заряда, что находит отражение в увеличении Q_b и резком снижении R_b .

Таблица 3. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _б		R _б , МОм см ²	СРЕ _р		R _р , МОм см ²	
	Q _б , мкФ см ⁻²	n _б		Q _р , нФ см ⁻²	n _р		
0	1.07 ± 0.01	0.95	64.6 ± 13.5	25 ± 1	0.86	0.18	—
24	1.09 ± 0.01	0.95	75.5 ± 12.7	35 ± 1	0.84	0.18	0.00
72	1.11 ± 0.01	0.95	48.0 ± 5.7	42 ± 2	0.83	0.17	0.001
168	1.15 ± 0.01	0.94	40.9 ± 38.6	56 ± 2	0.81	0.14	0.005
240	1.15 ± 0.01	0.94	31.6 ± 2.5	60 ± 2	0.81	0.16	0.009
336	1.16 ± 0.01	0.94	20.9 ± 1.0	70 ± 2	0.80	0.16	0.02
504	1.39 ± 0.01	0.87	5.19 ± 0.11	106 ± 3	0.79	0.10	0.03
720	1.38 ± 0.02	0.89	3.04 ± 0.07	189 ± 7	0.78	0.09	0.07
1440	5.56 ± 0.27	0.79	0.12 ± 0.01	—	—	—	14.6

Таблица 4. Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений, %
	СРЕ _б		R _б , МОм см ²	СРЕ _р		R _р , МОм см ²	
	Q _б , мкФ см ⁻²	n _б		Q _р , нФ см ⁻²	n _р		
0	1.62 ± 0.03	0.86 ± 0.003	11.4 ± 2.01	42 ± 2	0.81 ± 0.01	0.10	—
24	2.02 ± 0.06	0.85 ± 0.003	23.6 ± 21.7	71 ± 4	0.78 ± 0.01	0.07	0.008
72	1.70 ± 0.03	0.87 ± 0.002	9.30 ± 0.74	192 ± 11	0.70 ± 0.01	0.07	0.012
168	2.50 ± 0.03	0.94 ± 0.01	4.24 ± 0.23	221 ± 12	0.69 ± 0.01	0.05	0.013
240	1.39 ± 0.02	0.89 ± 0.01	5.34 ± 0.53	381 ± 14	0.68	0.05	0.016
336	3.39 ± 0.03	0.88 ± 0.01	2.26 ± 0.09	382 ± 10	0.73	0.04	0.023
504	1.51 ± 0.01	0.88 ± 0.01	6.54 ± 0.32	276 ± 5	0.78	0.08	0.029
720	1.47 ± 0.03	0.88 ± 0.01	7.00 ± 0.35	454 ± 15	0.76	0.09	0.040
1056	3.95 ± 0.06	0.83 ± 0.01	1.74 ± 0.08	400 ± 9	0.78	0.10	0.047

Испытания в растворе КСТ. При испытаниях наполненного (Ан. Окс. нв) покрытия в КСТ снижение модуля импеданса в области низких частот наблюдается после 168 ч испытаний, с последующим возвратом к исходным значениям после 240 ч и снижением после 336 ч (рис. 11). После 336 ч наблюдается восстановление импеданса на частотах менее 1 Гц до исходных, с сильным снижением после 1056 ч (рис. 12). Снижение и рост модуля импеданса хорошо коррелируют с изменениями в активном сопротивлении барьерного слоя (R_б), однако, не связаны с площадью коррозионного поражения (табл. 4). По всей видимости, как и в случае испытаний ненаполненного покрытия в КСТ, наблюдается пассивация коррозионного поражения. В целом, образование и развитие по площади единичного коррозионного

поражения для покрытия Ан. Окс. нв не вносят существенных изменений в параметры ЭЭС данного покрытия.

В части развития коррозионных поражений (рис. 13) наблюдается картина, аналогичная испытаниям ненаполненного покрытия в КСТ, но с несколько большей скоростью роста коррозионного поражения: от 0.008% при появлении после 24 ч до 0.047% при завершении испытаний после 1056 ч (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектроскопия импеданса покрытий является эффективным инструментом для исследования состояния покрытий в процессе испытаний вследствие своей неразрушающей природы и воз-

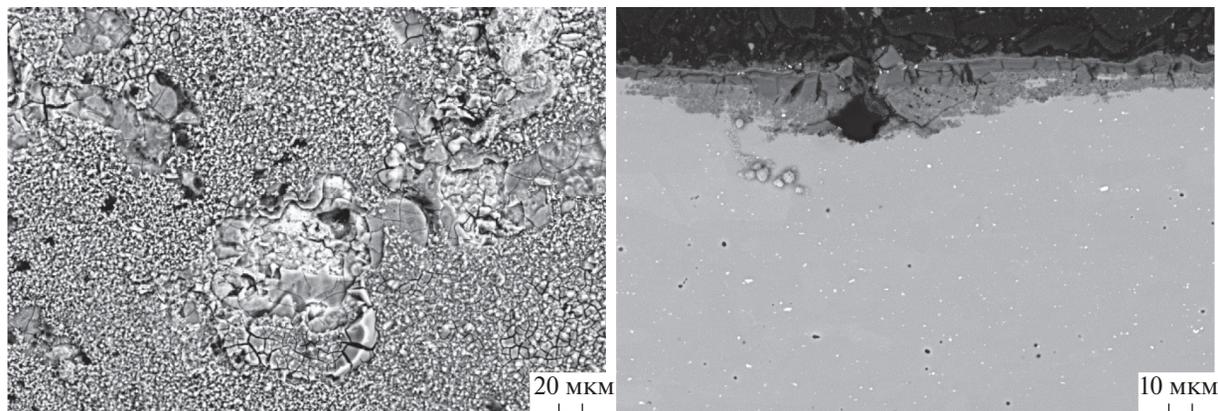


Рис. 10. Микроснимки коррозионных поражений образца Ан. Окс. нв после испытаний в растворе NaCl.

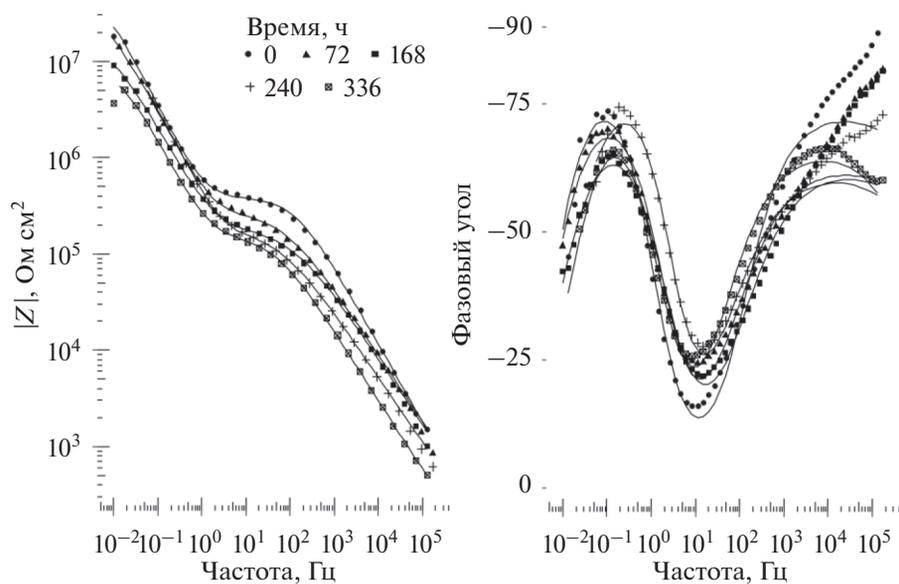


Рис. 11. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. нв в первые 336 ч испытаний в КСТ.

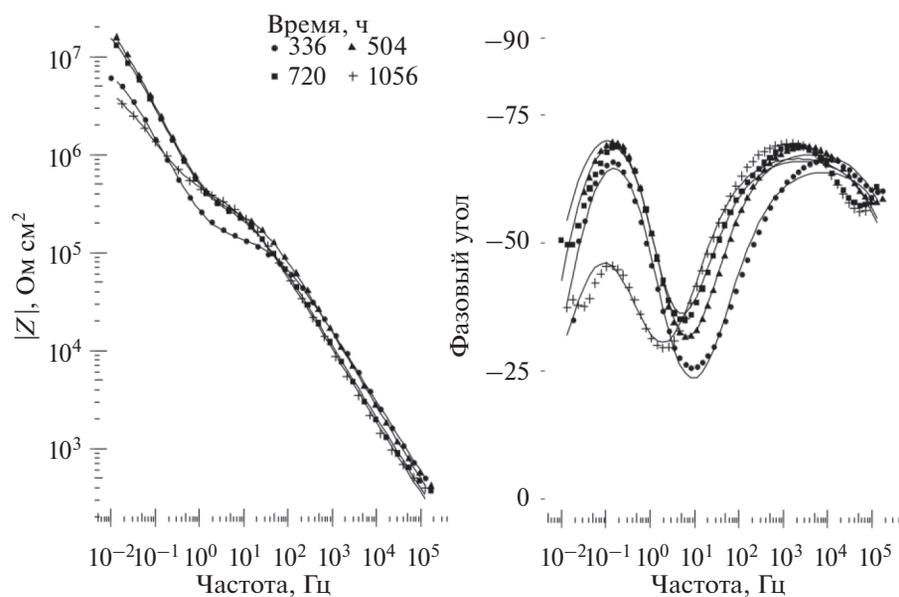


Рис. 12. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. нв в период 336–1055 ч испытаний в КСТ.

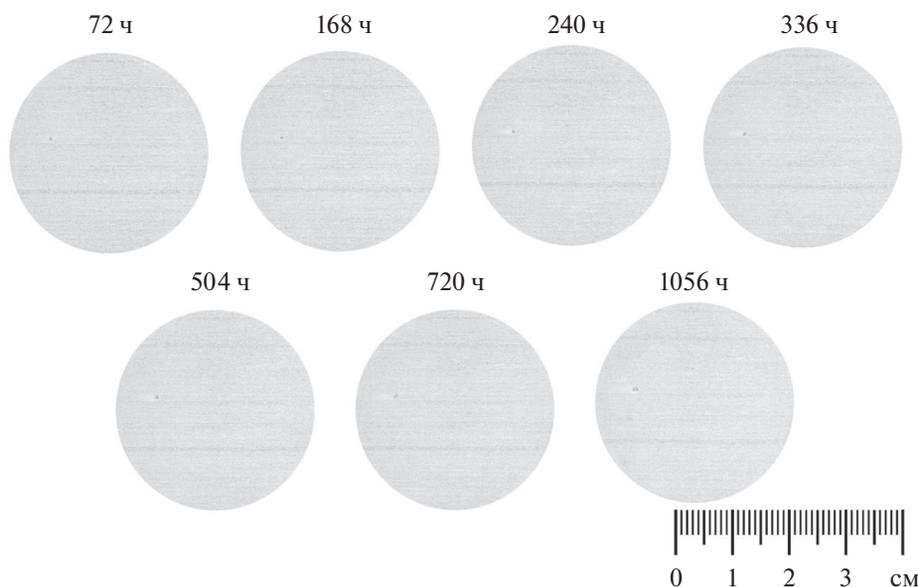


Рис. 13. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ.

возможности количественно оценивать изменение свойств покрытия с использованием анализа посредством эквивалентных электрических схем.

На примере спектров импеданса покрытий Ан. Окс. и Ан. Окс. нв на алюминиевом деформируемом сплаве В-1461 в процессе коррозионных испытаний в различных средах (раствор NaCl и нейтральный солевой туман) исследован ряд эффектов:

1. При испытаниях в растворе NaCl для покрытия Ан. Окс. наблюдается сильное снижение барьерных свойств, что выражается в снижении модуля импеданса в области низких частот, при быстром росте площади коррозионных поражений (до 0.027% поверхности покрытия в первые сутки). Для покрытия, наполненного в горячей воде (Ан. Окс. нв), сопоставимая площадь коррозионных поражений, характерная для первых 336 ч испытаний, не вызывает изменений в области низких частот, при этом наблюдается снижение модуля импеданса в области средних частот. В первые 336 ч происходит рост емкости пористого (наполненного) слоя, которая в дальнейшем увеличивается на один порядок, в то время как активное сопротивление барьерного слоя снижается на порядок. После возникновения многочисленных коррозионных поражений (14.6% поверхности образца) основным фактором, влияющим на импеданс, становится двойной электрический слой, вследствие чего импеданс пористого и барьерных слоев становится практически неразличимым.

2. При испытаниях в КСТ наблюдается менее интенсивная динамика развития коррозионных поражений по сравнению с испытаниями в растворе NaCl, для исследуемых покрытий наблюда-

лись единичные коррозионные поражения, площадь которых на исследуемых участках покрытий не превышала 0.047% после 1056 ч испытаний. При испытаниях в КСТ наблюдается наполнение покрытия Ан. Окс., что приводит к росту активного сопротивления наполненного слоя (после падения практически до нуля в первые 24 ч испытаний), росту модуля импеданса на частотах более 1 кГц и появлению выраженного второго пика фазового угла, характерного для наполненных покрытий (Ан. Окс. нв).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории металлофизических исследований ФГУП «ВИАМ» С.В. Житнюку и С.А. Наприенко за снимки поверхности покрытий, выполненные на микроскопе Carl Zeiss EVO MA 10.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Г.В. Акимов – основоположник отечественной школы коррозионистов. *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 11. С. 3. [Kablov, E.N., G.V. Akimov – founder of Russian corrosion school,

- Korroziya: Materialy, Zashchita* (in Russian), 2011, no. 11, p. 3.]
2. Антипов, В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники. *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 186. [Antipov, V.V., Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering, *Aviation Materials and Technologies* (in Russian), 2017, no. 5, p. 186.]
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194>
 3. Чесноков, Д.В., Антипов, В.В., Кулюшина, Н.В. Метод ускоренных лабораторных испытаний алюминиевых сплавов с целью прогнозирования их коррозионной стойкости в условиях морской атмосферы. *Труды ВИАМ электрон. науч.-техн. журн.* 2016. № 5(41). С. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.07.2021). [Chesnokov, D.V., Antipov, V.V., and Kulyushina, N.V., The method of accelerated laboratory tests of aluminum alloys for determination of their corrosion resistance in conditions of the sea atmosphere, *Trudy VIAM* (in Russian), 2016, no. 5(41), p. 10.]
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-10-10>
 4. Каблов, Е.Н., Старцев, О.В., Медведев, И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии. *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2(35). С. 76. [Kablov, E.N., Startsev, O.V., and Medvedev, I.M., Review of international experience on corrosion and corrosion protection, *Aviation Materials and Technologies* (in Russian), 2015, no. 2(35), p. 76.]
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87>
 5. Wang, S., Peng, H., Shao, Z., Zhao, Q., and Du, N., Sealing of anodized aluminum with phytic acid solution, *Surf. Coatings Technol.*, 2016, vol. 286, p. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.024>
 6. Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T., and Bellucci, F., Application of EIS to in situ characterization of hydrothermal sealing of anodized aluminum alloys: Comparison between hexavalent chromium-based sealing, hot water sealing and cerium-based sealing, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. C619.
<https://doi.org/10.1149/2.0231610jes>
 7. Prada Ramirez, O.M., Queiroz, F.M., Terada, M., Donatus, U., Costa, I., Olivier, M.G., and de Melo, H.G., EIS investigation of a Ce-based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA, *Surf. Interface Anal.*, 2019, vol. 51, p. 1260.
<https://doi.org/10.1002/sia.6633>
 8. García-Rubio, M., de Lara, M.P., Ocón, P., Diekhoff, S., Beneke, M., Lavía, A., and García, I., Effect of post-treatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 4789.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.083>
 9. Zhao, X.H., Zuo, Y., Zhao, J.M., Xiong, J.P., and Tang, Y.M., A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS, *Surf. Coatings Technol.*, 2006, vol. 200, p. 6846.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.031>
 10. Whelan, M., Cassidy, J., and Duffy, B., Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium, *Surf. Coatings Technol.*, 2013, vol. 235, p. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.018>
 11. Lee, J., Jung, U., Kim, W., and Chung, W., Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 283, p. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.047>
 12. Jüttner, K., Lorenz, W.J., and Paatsch, W., The role of surface inhomogeneities in corrosion processes-electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminium oxide films, *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, p. 279.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90036-X)
 13. Mansfeld, F., Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, p. 828.
<https://doi.org/10.1149/1.2095786>
 14. Hitzig, J., Jüttner, K., Lorenz, W.J., and Paatsch, W., AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, p. 887.
<https://doi.org/10.1149/1.2108756>
 15. Антипов, В.В., Медведев, И.М., Кутырев, А.Е., Житнюк, С.В. Исследование электрохимических ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах марок 1163, В-1461 и В96Ц3п.ч. при ускоренных испытаниях. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. № 6. С. 51. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 16.06.2021). [Antipov, V.V., Medvedev, I.M., Kutyrev, A.E., and Zhitnyuk, S.V., The investigation of electrochemical properties of non-sealed oxide coatings on 1163, V-1461, V96C3pch aluminum alloys during accelerated testing, *Trudy VIAM* (in Russian), 2019, no. 6, p. 51.]
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64.12>
 16. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения. *Защита и безопасность*. 2014. № 4. С. 28. [Kablov, E.N., Next generation materials, *Zashchita i bezopasnost'* (in Russian), 2014, no. 4, p. 28.]
 17. Антипов, В.В., Медведев, И.М., Кутырев, А.Е., Волков, И.А. Разработка экспресс-метода оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий, наполненных горячей водой, при испытаниях в растворе NaCl. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. № 8(80). С. 67. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 16.06.2021). [Antipov, V.V., Medvedev, I.M., Kutyrev, A.E., and Volkov, I.A., Rapid assessment of hot water sealed anodic oxide coatings protective properties during NaCl immersion testing, *Trudy VIAM* (in Russian), 2019, no. 8(80), p. 67.]
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-8-67-78>
 18. Антипов, В.В., Медведев, И.М., Кутырев, А.Е., Волков, И.А. Разработка методики экспресс-оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий при испытаниях в КСТ. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 3. С. 42. [Antipov, V.V., Medvedev, I.M., Kutyrev, A.E., and Volkov, I.A., Development of method for rapid evaluation of protective properties of anodic oxide coatings during neutral salt spray chamber testing, *Korroziya: Materialy, Zashchita* (in Russian), 2021, no. 3, p. 42.]
<https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-3-42-48>

УДК 544.43+544.653+621.352.6

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ¹

© 2022 г. М. А. Ахмедов^{а, *}, Ш. Ш. Хидиров^{б, **}^аДФИЦ РАН, Аналитический центр коллективного пользования, Махачкала, Россия^бДагестанский государственный университет, Химический факультет, Махачкала, Россия

*e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

**e-mail: khidirovdgu@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

В настоящей работе методами вольтамперометрии и молекулярной спектроскопии исследованы процессы электроокисления этанола (C_2H_5OH) на поверхности платинового (Pt) электрода в 1.0 М водном растворе метансульфонової кислоты (CH_3SO_3H). Установлено, что полное вытеснение адсорбированного водорода с поверхности Pt в области потенциалов 0.03–0.4 В происходит при концентрации 2.0 М C_2H_5OH . В анодной области обнаружены три волны окисления этанола при потенциалах E : 0.8–1.1, 1.15–1.45 и 1.5–1.8 В. Анализ продуктов препаративного электролиза при указанных областях потенциалов методами молекулярной (УФ-, ближняя ИК-фурье- и КРС) спектроскопии показал, что первая волна окисления этанола соответствует образованию ацетальдегида, вторая волна – уксусной кислоте, а третья связана с образованием диоксида углерода (CO_2). При изменении направления поляризации в катодную сторону обнаруживается одна волна анодного тока с пиком при 0.55 В, связанная с прямым окислением этанола до CO_2 . Сделано предположение, что механизм электроокисления этанола на Pt в 1.0 М CH_3SO_3H аналогичен механизму, реализуемому в растворах серной кислоты.

Ключевые слова: электроокисление, метансульфокислота, молекулярная спектроскопия, платина, хемосорбция, этанол

DOI: 10.31857/S0424857022060032

ВВЕДЕНИЕ

Метансульфокислота благодаря хорошей растворимости и ионной проводимости является перспективным электролитом для получения различных металлических покрытий [1, 2], композитивов, электродных материалов и мембран [3–7].

Ранее [7] было обнаружено, что электродные процессы, протекающие до 1.8 В (о. в. э.) на поверхности Pt-электрода в 1.0 М растворе CH_3SO_3H , аналогичны процессам, протекающим в 0.5 М H_2SO_4 , и связаны с адсорбцией–десорбцией водород- и кислородсодержащих частиц, а формы циклических вольтамперограмм (ЦВА) имеют различия лишь при потенциалах ≥ 2.0 В (о. в. э.). Авторами [8] также было установлено, что электродные процессы, протекающие на поверхности поликристаллической платины в 10.0 М растворе

метансульфокислоты в пределах потенциалов $E = 2.0–2.5$ В, связаны с зарядом молекул воды, а при $E = 2.9–3.7$ В – происходит образование пероксида димезилата в концентрированных растворах метансульфокислоты с участием мезильных ($CH_3S(O)_2O$)-групп.

В работе [9] показано, что метансульфокислота не адсорбируется на платиновых поверхностях, а ее взаимодействие с водой вызывает лишь некоторые изменения формы характерных вольтамперометрических профилей. Приведенное в работе [9] различие вольт-амперных откликов при сравнении водных растворов CH_3SO_3H и $HClO_4$ на поверхности Pt (111) в области адсорбции ОН-частиц также связывается с влиянием аниона на структуру воды.

Следует отметить, что в мировой литературе отсутствуют сведения по исследованию адсорбции и электроокисления алифатических спиртов на платиновом электроде в растворах метансуль-

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

фокусилоты. В данной работе методами вольтамперометрии и молекулярной (УФ-, ближняя ИК- и КРС) спектроскопии изучено электрохимическое окисление этанола на платиновом (Pt) электроде в 1.0 М растворе метансульфоновой кислоты в широкой области потенциалов (0.03–1.8 В (о. в. э.)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реактивы без дополнительной очистки: этанол (C_2H_5OH) марки “ос. ч.” и метансульфонокислота марки BASF. В качестве фонового электролита использовали 1.0 М раствор метансульфоновой кислоты (CH_3SO_3H). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную, деионизованную воду.

Все исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделением анодного и катодного отделений керамической диафрагмой со стеклянным шлифом. Потенциалы измеряли относительно обратимого водородного электрода сравнения (о. в. э.), при температуре $20 \pm 2^\circ C$. Измерения проводили методом вольтамперометрии с использованием автоматизированного потенциостата-гальваностата IPC-Pro MF (НТФ “Вольта”, Россия). Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения с помощью электролитического мостика подводили к рабочему электроду через капилляр Лугина, заполненный рабочим раствором. Исследуемый раствор в ячейке продували инертным газом (аргон). В качестве рабочего электрода использовали поликристаллическую платину с геометрической площадью 0.016 см^2 , а его истинная поверхность, определенная по методике [10], составила 0.02 см^2 . Вспомогательным электродом служила также платина (Pt) в виде пластины.

Изучение процессов адсорбции этанола проводили методом адсорбционного вытеснения [11–14]. Степень заполнения поверхности платины (θ) в зависимости от концентраций определяли путем интегрирования на прямом (0.03–0.4 В (о. в. э.) – водородная область) и обратном (0.9–0.3 В (о. в. э.) – область электровосстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц Pt–O) участках вольтамперограмм и нахождения значения количества прошедшего заряда Q . Скорость развертки потенциала в обоих направлениях составляла 1 В/с. Для получения воспроизводимых результатов рабочий электрод предварительно подвергали многократному циклированию в фоновом растворе электролита, после чего стабилизировали при потенциале 0.03 В (о. в. э.). При потенциале 0.03 В (о. в. э.) поверхность электрода полностью заполнена адсорбированным водородом.

Количество заряда Q , затрачиваемое на десорбцию водорода или хемосорбированных кислородсодержащих частиц Pt–O, определяли с использованием программы IPC2000.exe (НТФ “Вольта”, Россия) из импульсных вольтамперограмм интегрированием тока в соответствующей области потенциалов по соотношению (1). Степень заполнения (θ) рассчитывали по методике [12, 14].

Препаративный электролиз осуществляли на платиновых электродах с геометрической поверхностью 0.25 см^2 при контролируемом потенциале в диафрагменном электролизере с использованием выпрямителя постоянного тока TYPE:TR-9252 в течение 32 ч. Диафрагмой служила перфторированная катионитовая мембрана марки МФ-4СК (ООО “Пластомер”). Температура при стационарном электролизе поддерживалась в интервале $25\text{--}30^\circ C$.

Продукты электроокисления этанола в растворе метансульфонокислоты анализировали с помощью спектрального комплекса комбинационного рассеяния DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) и спектрометра UV-3600 (Shimadzu Corp., Япония). Для измерения УФ- и ближней ИК-спектров анализируемый образец помещали в кварцевую кювету, а для спектров КРС – в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух с помощью вакуумного насоса, а затем ампулу заполняли инертным газом – аргоном и запаивали.

Идентификацию полученных веществ проводили с использованием программного обеспечения OMNIC.exe (Thermo Scientific, США) и справочной информации [15–18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 ЦВА Pt-электрода в 1.0 М растворе CH_3SO_3H в присутствии этанола в низких и высоких концентрациях, снятые в пределах потенциалов 0.03–1.0 В (о. в. э.), указывают на существенное различие протекающих электродных процессов. Необходимо отметить, что пики слабо- и прочносвязанного водорода на Pt-электроде (рис. 1) в 1.0 М растворе CH_3SO_3H при потенциалах 0.03–0.4 В (о. в. э.) полностью подавляются в присутствии этанола. На кривой прямого хода развертки потенциала при концентрации 0.01–2.0 М этанола происходит существенное подавление значений плотности тока пиков адсорбции водорода, тогда как на кривой обратного хода развертки потенциала возможны процессы дегидрирования этанола, приводящие к образованию газообразных продуктов [19, 20].

На обратном ходе кривой фонового электролита (рис. 1а) в области $0.37 < E < 1.2 \text{ В (о. в. э.)}$ протекают процессы, связанные с зарядом ДЭС

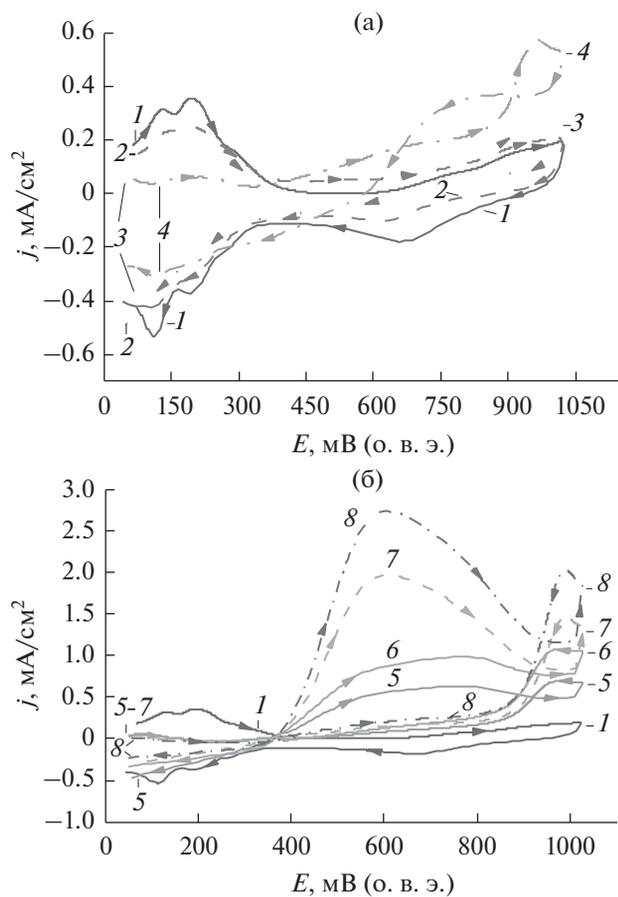


Рис. 1. ЦВА Pt-электрода в 1 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1), в присутствии низких (а) и высоких (б) концентраций этанола, М: 10^{-4} (2); 10^{-3} (3); 10^{-2} (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8). Скорость развертки потенциала $V = 0.1$ В/с.

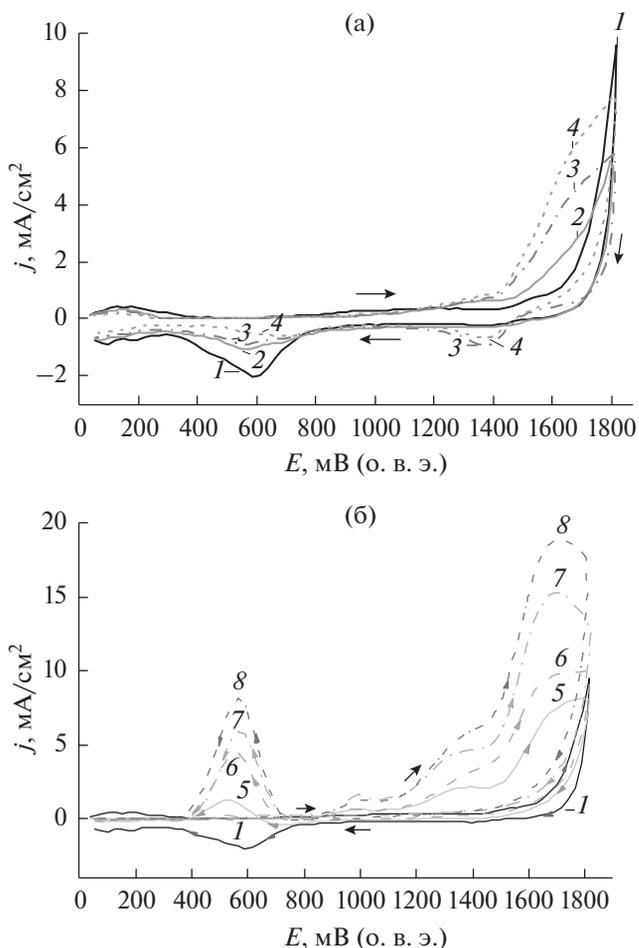
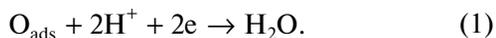


Рис. 2. ЦВА Pt-электрода в 1 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1), в присутствии низких (а) и высоких (б) концентраций этанола, М: 10^{-4} (2); 10^{-3} (3); 10^{-2} (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8). Скорость развертки потенциала $V = 0.1$ В/с.

(0.37–0.6 В (о. в. э.)) [11, 20] и с десорбцией адсорбированных частиц кислорода (0.6–1.2 В (о. в. э.)) [21, 22] (1):



На кривых 2–8 прямого хода при потенциалах ≥ 0.4 В (о. в. э.) наблюдается подъем тока с четко выраженным максимумом при потенциале 0.965 В (о. в. э.). По-видимому, этот пик может быть обусловлен окислением этанола на поверхности Pt-электрода до ацетальдегида [19, 23–26]. В то же время на кривой обратного хода развертки потенциала наблюдается также еще один пик электроокисления. Можно предположить, что данный пик может быть связан с окислением ацетальдегида (образовавшегося из этанола на кривой прямого хода развертки потенциала при поляризации Pt-электрода до потенциалов 1.0 В (о. в. э.)) или продуктов хемосорбции этанола.

При низких концентрациях этанола в пределах потенциалов 1.15–1.45 В (о. в. э.) и 1.5–1.8 В (о. в. э.)

на рис. 2а уже прослеживаются 2 волны окисления. При изменении направления поляризации в области потенциалов 1.15–1.47 В (о. в. э.) на кривых 3–4 (рис. 2а) также наблюдается волна, соответствующая окислению этанола, а на кривых 2–4 при 0.7–0.3 В наблюдается подавление волны восстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц [19, 20].

При концентрации этанола ≥ 0.1 М на анодной ЦВА-кривой Pt-электрода (рис. 2б) прослеживаются три волны окисления с максимумами тока при потенциалах около 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.). По-видимому, это может быть также обусловлено тем, что в присутствии этанола пик катодного тока является компромиссным между токами электровосстановления оксида платины и электроокисления ацетальдегида, образовавшегося при окислении этанола. При малых концентрациях этанола превалирует ток электровосстановле-

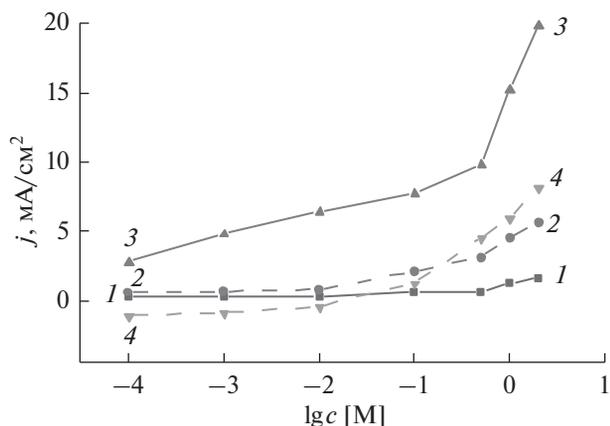
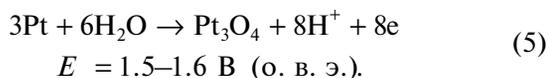
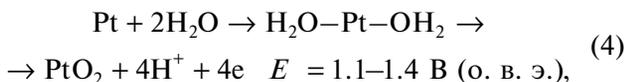
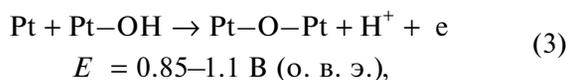
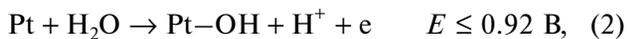


Рис. 3. Зависимость максимума тока окисления этанола от концентрации при потенциалах, В (о. в. э.): прямого 1.0 (1); 1.4 (2); 1.7 (3) и обратного хода 0.55 (4).

ния оксида платины, а ток окисления ацетальдегида проявляется при высоких концентрациях этанола и только на обратном ходе развертки потенциала из-за образовавшегося оксида платины, на котором он не окисляется при прямом ходе. На рис. 2 в пределах потенциалов 0.8–1.8 В (о. в. э.) наблюдается небольшое смещение максимумов анодных пиков в сторону меньших потенциалов.

Следует также обратить внимание на то, что увеличение анодного предела циклирования на рис. 1 и рис. 2 существенно повлияло на вид кривых и токовые отклики, что говорит о влиянии переокисления поверхности платины на кинетику процесса.

Из работ авторов [27–32] известно, что поверхность Pt-электрода в области анодных потенциалов от 0.8 до 1.8 В (о. в. э.) претерпевает серьезные структурные изменения за счет образования на платине различных хемосорбированных кислородсодержащих частиц:



Зависимость максимума плотности токов окисления от концентрации этанола в 1 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (рис. 3), определенных при потенциалах прямого (1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.)) и обратного (0.55 В (о. в. э.)) хода (рис. 2), имеет нелинейный характер. По-видимому, это может быть обусловлено различием электродных процессов,

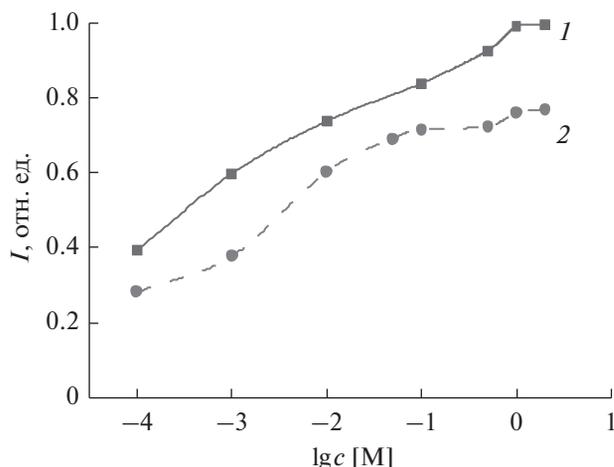


Рис. 4. Изотермы адсорбции этанола на Pt-электроде в 1 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, снятые в областях потенциалов: (1) адсорбции водорода (0.03–0.4 В (о. в. э.)); (2) электровосстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц (0.9–0.3 В (о. в. э.)).

протекающих на Pt-электроде в 1 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии низких и высоких концентраций этанола.

Представленные зависимости степени заполнения поверхности платины водородом (рис. 4, кривая 1) в области потенциалов 0.03–0.4 В (о. в. э.) и кислородсодержащими частицами (0.9–0.3 В (о. в. э.)) (рис. 4, кривая 2) в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии низких и высоких концентраций этанола имеют сложный характер и различны по форме.

Из рис. 4 видно, что вытеснение водород- и кислородсодержащих частиц (оксида платины) происходит уже при низких концентрациях этанола (10^{-4} М), а при концентрациях 1.0–2.0 М этанола степень заполнения достигает максимального значения.

Можно предположить, что форма изотермы адсорбции (рис. 4, кривая 1), наблюдаемая в водородной области (0.03–0.4 В (о. в. э.)), характерна для случаев, когда при определенной концентрации адсорбата (в данном случае, этанола) достигается предельная адсорбция. Причем вогнутый относительно оси концентрации участок указывает, что с увеличением доли занятых адсорбционных мест адсорбированные частицы этанола с повышением их концентрации в растворе за счет межмолекулярного взаимодействия склонны образовывать большие ассоциаты на поверхности Pt-электрода [33, 34]. В то же время наличие дополнительного плато на адсорбционной кривой (рис. 4, кривая 2) может быть обусловлено полимолекулярной адсорбцией или изменением пространственной ориентации молекул этанола–ацетальдегида относительно поверхности Pt-электрода [11, 34].

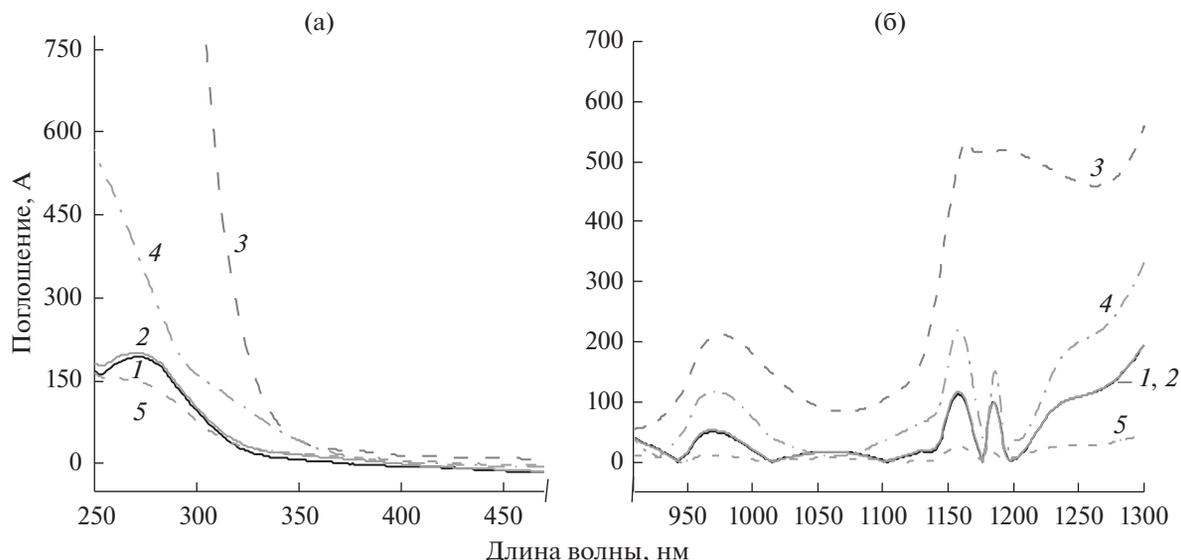


Рис. 5. УФ- (а) и ближний ИК-спектры (б), снятые в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –2.0 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до (1) и после электролиза при контролируемых потенциалах E , В (о. в. э.): 0.6 (2); 1.0 (3); 1.4 (4); 1.7 (5).

Для выяснения природы образующихся продуктов был проведен препаративный электролиз в анодном отделении диафрагменного электролизера на Pt-электроде в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии 2.0 М этанола при потенциалах 0.6, 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.). По окончании электролиза полученный анолит анализировали методами УФ-, ближней ИК- и КРС-спектроскопии.

На рис. 5 представлены УФ- и ближней ИК-спектры поглощения, полученные до и после электролиза в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – 2.0 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при потенциалах 0.6, 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.).

Как видно из рис. 5, в образцах анолита до и после электролиза при потенциале 0.6 В этанол не окисляется, тогда как для образцов, полученных после электролиза при потенциалах 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.), спектры поглощения, снятые в УФ- и ближней ИК-областях, претерпевают значительные изменения состава электролита. Так, в УФ- и ближней ИК-областях для кривых 3 и 4 наблюдается перекрывание полос поглощения ОН-групп молекулы воды [15]. По-видимому, резкий рост интенсивности поглощения в обертонов растяжения О–Н связано с наличием сложных клатратоподобных структур (комплексов) с продуктами электроокисления этанола при взаимодействии ОН-групп с альдегидной (С(О)Н) и карбоксильной (С(О)ОН) группами [15], образующимися при потенциалах 1.0 и 1.4 В (о. в. э.), соответственно. Рост интенсивности поглощения в образце – продукте электроокисления этанола при анодном потенциале 1.0 В (рис. 5б, кривые 3 и 4) в сравнении с продуктом, полученном при 1.4 В (о. в. э.), указывает, что наличие концентрации альдегидной С(О)Н-группы выше, чем

карбоксильной С(О)ОН. В то же время при потенциале 1.7 В (о. в. э.) наблюдается резкое падение интенсивности полос поглощения УФ и ближней ИК, что может быть связано с полным электроокислением этанола до CO_2 .

Наиболее чувствительные изменения колебаний функциональных групп в растворе 1.0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –2.0 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ проявляются в КРС-спектрах (рис. 6). Как видно из рис. 6, интенсивность колебаний функциональных групп частиц этанола во всей области $250\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ при потенциале ≥ 1.0 В (о. в. э.) падает. Это можно объяснить тем, что окисление молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ происходит по С–ОН-группе. Можно предположить, что изменения спектров в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ могут быть связаны с перекрыванием колебаний сульфогруппы SO_3H и этилсульфогруппы – $\text{SO}_3\text{OCH}_2\text{--CH}_3$.

Наиболее сложные формы колебаний на КРС-спектрах до и после электроокисления этанола (рис. 6) наблюдаются в области $2500\text{--}3000$ и $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Из работ [16–18] известно, что в разбавленных водно-этанольных растворах вокруг молекул этанола образуются клатратоподобные структуры; в то же время увеличение содержания этанола (в диапазоне концентраций 20–30%) в бинарном растворе вызывает разрушение клатратоподобной структуры раствора и перестройку его структуры в пользу гидратного типа этанола, отличного от полуклатратного за счет усиления водородных связей. Ранее [18] в результате разложения полос в области $\geq 2400\text{ см}^{-1}$ в форме гауссовых кривых удалось идентифицировать 12 колебаний

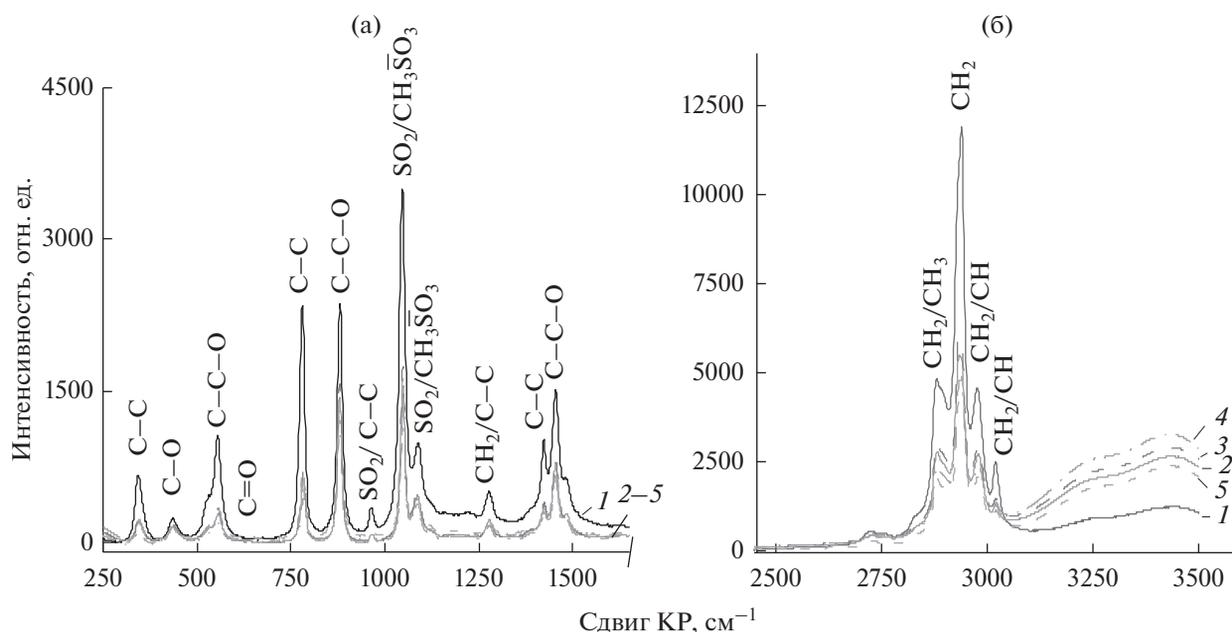


Рис. 6. КРС-спектры (а) – в области “отпечатков пальцев” и (б) – колебаний метильных групп и водородных связей, снятые в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – 2.0 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до (1) и после электролиза при контролируемых потенциалах E , В (о. в. э.): 0.6 (2); 1.0 (3); 1.4 (4); 1.7 (5).

полос, относимых к взаимодействию SH – и $-\text{OH}$. Следует отметить, что после электроокисления интенсивность колебаний метильных групп ($\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$) падает (рис. 5б), что указывает на окисление $\text{C}-\text{C}$ -связи. В то же время интенсивность колебаний OH -групп в 2.0 М растворе этанола после электролиза в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при $E = 1.4$ В (о. в. э.) последовательно возрастает (кривые 1–4, рис. 6б), тогда как после проведения электролиза в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – 2.0 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, при $E = 1.7$ В (о. в. э.) интенсивность колебаний OH -групп на КРС-спектрах падает (кривая 5, рис. 6б). По-видимому, усиление интенсивности колебаний OH -групп может быть связано с образованием устойчивых клатратоподобных структур с продуктами электроокисления этанола

(уксусного альдегида и кислоты), тогда как в случае полного электроокисления этанола до CO_2 падение их интенсивности может быть обусловлено колебаниями OH -групп клатратоподобных структур с молекулами электролита (1.0 М раствора $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) и остаточными количествами продуктов электроокисления этанола. Важно также отметить, что методами молекулярной спектроскопии изменения состава в растворе 1.0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –2.0 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ после электролиза в анодном отделении при $E = 0.6$ В (о. в. э.) не обнаружено.

Из данных табл. 1 видно, что максимальные значения выхода из образовавшихся продуктов после электролиза, определенных по отношению площади высоты пика на КРС-спектрах (рис. 6б), проявляется при анодных потенциалах 1.0 и 1.4 мВ (о. в. э.).

Таблица 1. Данные количественного анализа колебаний SH -групп (3100 – 2900 cm^{-1}) до и после электролиза этанола в 1.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ методом КРС-спектроскопии

№	Потенциал электролиза E , В (о. в. э.)	Выход*, %	Продукт электролиза
1	0.6	0	Этанол
2	1.0	64.59	Ацетальдегид
3	1.4	55.42	Уксусная кислота
4	1.7	50.86	Диоксид углерода

*Выход продуктов определен по отношению площади пиков в области 3100 – 2900 cm^{-1} .

Клатратоподобные структуры (клатраты от лат. *clathratus* – обрешеченный, закрытый решеткой) этанола – соединения включения, образуются путем включения молекул вещества – “гостя” в полости кристаллической решетки, составленной из молекул другого типа – “хозяев” (решетчатые клатраты), либо в полость одной большой молекулы-хозяина (молекулярные клатраты) [35]. Наличие таких структур было подтверждено ранее в работах при исследовании водно-этанольных растворов [15–18, 35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных вольтамперометрических измерений установлено, что увеличение анодного предела циклирования от 0.03–1.0 до 0.03–1.8 В (о. в. э.) существенно влияет на ЦВА кривых и их токовые отклики. Поверхность Pt-электрода в области анодных потенциалов от 0.8 до 1.8 В (о. в. э.) претерпевает серьезные структурные изменения за счет образования различных хемосорбированных кислородсодержащих частиц.

Форма S-кривых описывает модель изотермы Фрумкина, что свидетельствует о взаимодействии адсорбированных частиц между собой на неоднородной поверхности. Наличие изломов на участках изотерм адсорбции в областях потенциалов адсорбции водорода (0.03–0.4 В (о. в. э.)) и кислородсодержащих частиц (0.9–0.3 В (о. в. э.)) указывает на то, что хемосорбция этанола и продуктов его электроокисления протекает через этапы: адсорбции частиц при небольших количествах вещества → агрегации частиц с образованием ассоциатов → насыщения поверхности адсорбированным слоем частиц этанола → увеличения концентрации частиц с незначительным изменением структуры поверхности Pt-электрода.

На основании анализа продуктов электролиза этанола, проведенного при контролируемых потенциалах, методами молекулярной спектроскопии было определено, что основными продуктами при 1.0 В (о. в. э.) является ацетальдегид (CH₃COH), при 1.4 В (о. в. э.) – уксусная кислота (CH₃COOH) и при 1.7 В (о. в. э.) – диоксид углерода (CO₂). Сделано предположение, что их образование при потенциалах $E \geq 0.9$ В (о. в. э.) может быть обусловлено наличием OH_{адс} и O_{адс} частиц, присутствующих на поверхности Pt-электрода.

Методами ближней ИК- и КРС-спектроскопии установлено, что этанол и продукты его электроокисления в 1.0 М растворе CH₃SO₃H образуют сложные по составу клатратоподобные структуры (комплексы), что в свою очередь может являться основным препятствием для использования разбавленных водно-этанольных растворов в топливном элементе прямого окисления этанола.

Следует отметить, для изучения влияния структуры электрода и понимания механизма электроокисления этанола в 1.0 М растворе метансульфокислоты необходимо проведение кинетических измерений и использование *in situ* спектроскопических методов (синхротронное излучение и молекулярная спектроскопия).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования ДГУ и ДФИЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palden, T., Onghena, B., Regadio, M., and Binnemans, K., Methanesulfonic acid: a sustainable acidic solvent for recovering metals from jarosite residue of the zinc industry, *Green Chemistry*, 2019, vol. 21, p. 5394. <https://doi.org/10.1039/c9gc02238d>
2. Walsh, F.C. and Ponce de León, C., Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, vol. 259, p. 676. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.010>
3. Kim, G., Kim, Y., Yim, T., and Kwon, K., Effects of methanesulfonic acid on electrolyte for vanadium redox flow batteries, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2021, vol. 99, p. 326. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.043>
4. Krishna, M., Wallis, L.P.J., Wills, R.G.A., Hall, D., and Shah, A.A., Measurement of key electrolyte properties for improved performance of the soluble lead flow battery, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42(29), p. 18491. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.0>
5. Vijayalekshmi, V. and Khastgir, D., Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 523, p. 45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.058>
6. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2021. № 2(70). С. 412. [Akhmedov, M.A., and Khidirov, Sh.Sh., Modification of cellulose in the solution of methanesulfonic acid. *Russ. Chem. Bull.*, 2021, no. 2(70), p. 412]. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3101-y>
7. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 757. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Anodic processes at smooth platinum electrode in concentrated solution of methanesulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 579.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519060028>
8. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Определение состава и свойств метансульфокислоты методом вольтамперометрии. *Журн. структур. химии*. 2014. Т. 55. № 6. С. 1259. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Voltammetric determination of the composition and properties of methanesulfonic acid, *J. Structur. Chem.*, 2014, vol. 55, no. 6, p. 1148.] <https://doi.org/10.1134/S0022476614060249>
9. Sandoval, A.P., Suárez-Herrera, M.F., Climent, V., and Feliu, J.M., Interaction of water with methanesulfonic acid on Pt single crystal electrodes, *Electrochem. Comm.*, 2015, vol. 50, p. 47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.007>

10. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, p. 353.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-w](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-w)
11. Багоцкий, В.С., Васильев, Ю.Б. В кн.: *Успехи электрохимии органических соединений*, М.: Наука, 1966. С. 40. [Bagotsky, V.S. and Vasiliev, Yu.B. *In the book: Successes of electrochemistry of organic compounds* (in Russian), М.: Nauka, 1966. p. 40.]
12. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*, М.: Высш. шк., 1983. 400 с. [Damaskin, B.B. and Petrii, O.A., *Introduction to electrochemical kinetics* (in Russian), М.: Higher School, 1983. 400 p.]
13. Шольц, Ф. *Электроаналитические методы. Теория и практика*. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 326 с. [Scholz, F., *Electro-analytical methods. Guide to experiments and applications*, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 326 p.]
14. Ахмедов, М.А., Ибрагимова, К.О., Хидиров, Ш.Ш. Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфооксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой среде. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 416. [Akhmedov, M.A., Ibragimova, K.O., and Khidirov, Sh.Sh., Comparative evaluation of dimethylsulfoxide and dimethylsulfone adsorption on a smooth platinum electrode in acidic environment, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 396.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193520040023>
15. Пентин, Ю.А., Курамшина, Г.М. *Основы молекулярной спектроскопии*, М.: Мир, 2008. 398 с. [Pentin, Yu.A. and Kuramshina, G.M., *The fundamentals of molecular spectroscopy* (in Russian), М.: Mir, 2008. 398 p.]
16. Burikov, S.A., Dolenko, S., Dolenko, T., Patsaeva Svetlana, and Yuzhakov, V., Decomposition of water Raman stretching band with a combination of optimization methods, *Molecular Phys.*, 2010, vol. 108, no. 6, p. 739.
<https://doi.org/10.1080/00268970903567288>
17. Harris, K.R., Newitt, P.J., and Derlacki, Z.J., Alcohol tracer diffusion, density, NMR and FTIR studies of aqueous ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol solutions at 25°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1998, vol. 94, no. 14, p. 1963.
<https://doi.org/10.1039/a802567c>
18. Dolenko, T.A., Burikov, S.A., Dolenko, S.A., Efitorov, A.O., Plastinin, I.V., Yuzhakov, V.I., and Patsaeva, S.V., Raman spectroscopy of water–ethanol solutions: the estimation of hydrogen bonding energy and the appearance of clathrate-like structures in solutions, *J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 119, no. 44, p. 10806.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06678>
19. Кузов, А.В. Адсорбция и электроокисление этанола на платиносодержащих катализаторах в кислых средах. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2010. № 5(85). С. 126. [Kuzov, A.V., Adsorption and electro-oxidation of ethanol on platinum-containing catalysts in acidic media, *Alternative Energy and Ecology* (in Russian), 2010, no. 5(85), p. 126.]
20. Подловченко, Б.И. О процессах, протекающих при введении платинированного платинового электрода в растворы C₂H₅OH, H–C₃H₇OH и H–C₄H₉OH. *Электрохимия*. 1965. Т. 1. С. 101. [Podlovchenko, B.I., On the processes occurring during the introduction of a platinized platinum electrode into solutions of C₂H₅OH, H–C₃H₇OH and H–C₄H₉OH, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1965, vol. 1, p. 101.]
21. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В. Электрокатализ и рН (обзор). *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 676. [Tarasevich, M.R. and Korchagin, O.V., Electrocatalysis and pH (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 676.]
<https://doi.org/10.1134/S102319351307015X>
22. Данилов, А.И., Молодкина, Е.Б., Полукаров, Ю.М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0.5 М H₂SO₄. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 667. [Danilov, A.I., Molodkina, E.B., and Polukarov, Yu.M., Surface and subsurface oxygen on platinum. Solution 0.5 M H₂SO₄, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 667.]
23. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В., Кузов, А.В. Электрокатализ анодного окисления этанола. *Учен. химии*. 2013. № 11(82). С. 1047. [Tarasevich, M.R., Korchagin, O.V., and Kuzov, A.V., Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, no. 11(82), p. 1047.]
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n11ABEH004276>
24. Podlovchenko, B.I., Petrii, O.A., Frumkin, A.N., and Hira Lal, Behavior of a platinized platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid, *J. Electroanal. Chem.*, 1966, no. 1(11), p. 12.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(66\)80053-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(66)80053-0)
25. Suib, S.L., *New and future developments in catalysis batteries, hydrogen storage and fuel cells*, Amsterdam, Oxford, Waltham: Publisher Elsevier. 2013. 550 p.
26. Yaqoob, L., Noor, T., and Iqbal, N., A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction, *RSC Advances*, 2021, no. 11(27), p. 16768.
<https://doi.org/10.1039/D1RA01841H>
27. Изотова, В.В., Тюрин, Ю.М., Володин, Г.Ф. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt-анода окислами. *Электрохимия*. 1970. Т. 6. С. 1186. [Izotova, V.V., Tyurin, Yu.M., and Volodin, G.F., Influence of the composition of the solution on the limiting filling of the Pt anode with oxides, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1970, vol. 6, p. 1186.]
28. Тюрин, Ю.М., Володин, Г.Ф., Батталова, Ю.В. Моделирование катодных ЦВА кривых на основе данных по кинетике ЦВА восстановления кислородных слоев. *Электрохимия*. 1981. Т. 17. С. 241. [Tyurin, Yu.M., Volodin, G.F., and Battalova, Yu.V., Simulation of cathode CV curves based on data on the CV kinetics of oxygen layer reduction, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1981, vol. 17, p. 241.]
29. Hommond, J.S. and Winograd, N., XPS spectroscopic study of potentiostatic and galvanostatic oxidation of Pt electrodes in H₂SO₄ and HClO₄, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 78, p. 55.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80422-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80422-1)
30. Яковлева, А.А., Байрамов, Р.К., Кирсанова, Е.В. Изучение адсорбции катионов цезия на платине при высоких анодных потенциалах. *Электрохимия*. 1976. Т. 12. С. 1317. [Yakovleva, A.A., Bayramov, R.K., and Kirsanova, E.V., Study of the adsorption of cesium

- cations on platinum at high anodic potentials, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1976, vol. 12, p. 1317.]
31. Тюрин, Ю.М., Володин, Г.Ф. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt-анода окислами. *Электрохимия*. 1970. Т. 6. С. 1186. [Tyurin, Yu.M. and Volodin, G.F., Influence of the composition of the solution on the limiting filling of the Pt-anode with oxides, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1970, vol. 6, p. 1186.]
32. Казаринов, В.Е., Гирина, Г.П. Исследование строения двойного электрического слоя на платине в присутствии ацетат – ионов. *Электрохимия*. 1967. Т. 3. С. 107. [Kazarinov, V.E. and Girina, G.P., Study of the structure of the double electric layer on platinum in the presence of acetate – ions, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1967, vol. 3, p. 107.]
33. Гаврилова, Н.Н., Назаров, В.В. *Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 132 с. [Gavrilova, N.N. and Nazarov, V.V., *Analysis of porous structures based on adsorption data* (in Russian), М.: MUCTR. D.I. Mendeleeva, 2015, 132 p.]
34. Ng, K.C., Burhan, M., Shahzad, M.W., and Ismail, A.B., A Universal Isotherm Model to Capture Adsorption Uptake and Energy Distribution of Porous Heterogeneous Surface, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7(1), p. 10634.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-11156-6>
35. Alavi, S., Ohmura, R., and Ripmeester, J.A., A molecular dynamics study of ethanol–water hydrogen bonding in binary structure I clathrate hydrate with CO₂, *Chem. Phys.*, 2011, vol. 134(5), p. 054702.
<https://doi.org/10.1063/1.3548868>

УДК 621.762.5;544.652.076.324.4

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОГО СЛОЯ С ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДА ТОТЭ

© 2022 г. А. В. Никонов^{a, *}, И. В. Семенова^a, Н. Б. Павздерин^a,
В. Р. Хрустов^a, Л. В. Ермакова^b

^aИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: nikonov@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 24.09.2021 г.

После доработки 09.12.2021 г.

Принята к публикации 24.12.2021 г.

Исследовано влияние плотных слоев катодных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$; $y = 0, 0.2, 0.8$), расположенных на поверхности электролита, на поляризационные характеристики пористых катодов. Электродные характеристики были измерены методом импедансной спектроскопии на симметричных образцах с тремя типами электродов: пористый электрод, плотный электрод и двухслойный электрод, состоящий из плотного и пористого слоев. Показано, что введение плотного слоя в структуру катода может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на поляризационное сопротивление. Обнаружено, что влияние плотного слоя на высокочастотный вклад в поляризационное сопротивление коррелирует с удельным поверхностным сопротивлением плотного слоя. Слои из высокопроводящих материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.1, 0.3$) приводят к падению поляризационного сопротивления, тогда как слои из материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$; $y = 0.2, 0.8$) – к увеличению поляризационного сопротивления.

Ключевые слова: плотный катодный слой, смешанная ион-электронная проводимость, химическое взаимодействие, КТР, поляризационное сопротивление

DOI: 10.31857/S0424857022060093

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – многообещающая экологически чистая технология прямого получения электричества из топлива. Высокие рабочие температуры ТОТЭ (до 1000°C) определяют их высокую энергетическую эффективность (электрический КПД 40–60% [1]), а также позволяют использовать широкий спектр углеводородов в качестве топлива, что выделяет ТОТЭ среди других типов топливных элементов. Кроме того, использование тепловой энергии, генерируемой при работе ТОТЭ, может повысить общее значение КПД установки до 90%. Однако именно высокие температуры препятствуют коммерциализации ТОТЭ, вызывая ряд проблем, связанных с герметизацией, морфологической стабильностью электродов и химической стабильностью компонентов топливного элемента, что приводит к высокой стоимости элементов и сокращению срока их службы. Поэтому в настоящее время значительные усилия разработчиков направлены на снижение рабочих температур ТОТЭ с сохранением высокой удельной мощности. Для достижения этой цели ведут-

ся как разработки новых функциональных материалов [2, 3], так и совершенствуется микроструктура ТОТЭ [4, 5].

В обзоре [5] было продемонстрировано, что создание различных гетероструктур для функциональных компонентов ТОТЭ (катода, электролита, анода) позволяет существенно повысить производительность топливных элементов за счет интенсификации и расширения области протекания электродных реакций и увеличения ионной проводимости. В частности, введение плотного слоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границу электролит/пористый катод приводит к снижению поляризационных потерь [6–10] и улучшению долговременной стабильности элемента [11]. Однако работ, посвященных этой структуре, крайне мало по сравнению с общим объемом литературы по электродам ТОТЭ. В приведенных исследованиях рассматривались системы, отличающиеся как катодными, так и электролитными материалами. И если в работах [7, 8, 10] поляризационное сопротивление двухслойного электрода, состоящего из пористого и плотного слоев, на ~30% ниже, чем поляри-

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Порошок	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$d_{\text{ВЕТ}}$, мкм	Параметр решетки, Å	γ_{XRD} , г/см ³
GDC	34.2	0.03	$a = 5.424(4)^*$	7.25
LSC-10	0.32	2.63	$a = 5.436(3)$, $c = 13.106(6)$	7.14
LSC-30	0.39	2.28	$a = 5.442(2)$, $c = 13.199(6)$	6.76
LSCF-2020	2.98	0.31	$a = 5.501(3)$, $c = 13.407(7)$	6.60
LSCF-4020	0.46	2.05	$a = 5.481(3)$, $c = 13.382(8)$	6.36
LSCF-4080	11.8	0.08	$a = 5.493(4)$, $c = 13.453(9)$	6.50

*В скобках указана погрешность определения последнего знака.

зационное сопротивление пористого электрода, то в работе [6] поляризационное сопротивление катода упало в 3 раза при введении плотного катодного слоя на поверхность электролита. При этом во всех исследованиях [6–11] толщина плотных подслоев не превышала 1 мкм.

В представленной работе исследовано влияние на электродные характеристики пористых катодов плотных слоев катодных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$; $y = 0, 0.2, 0.8$) толщиной несколько мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерный порошок электролитного материала $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) был получен методом лазерного испарения в ИЭФ УрО РАН. В качестве исходных катодных материалов использовали коммерческий порошок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-4080) (Kceracell Co., Ltd.) и порошки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC-10), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC-30), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-2020), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-4020), синтезированные в реакциях горения в ИХТТ УрО РАН. В качестве исходных реактивов были использованы La_2O_3 (ч. д. а.), SrCO_3 (ч. д. а.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ч. д. а.) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (х. ч.). Соответствующие навески предварительно прокаленного при 900°C La_2O_3 и SrCO_3 растворяли в 0.1 N растворе HNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – в воде. В качестве горючих органических веществ использовали глицин (AMK Ltd., Россия) и/или лимонную кислоту квалификации “ч.” (Weifang Ensign Industry Co. Ltd., Китай) в количестве, обеспечивающем проведение реакции горения в области восстановительного горения. Продукты реакции перешихтовывали и постадийно отжигали при $850, 950$ и 1100°C для удаления остатков органической фазы и формирования кристаллической структуры. Фазовый состав и удельную поверхность синтезированных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker AXS, Германия) и анализатора TriStar 3000 (Micromeritics, США), соответственно. Обработка

данных РФА выполнена с использованием программы TOPAS 3.

Порошок GDC состоял из частиц, близких к сферической форме, со средним размером 25 нм. По данным ВЕТ, размер частиц катодных материалов составлял 0.5–2.5 мкм. Все порошки были однофазны: GDC имел кубическую флюоритную структуру, катодные материалы – структуру перовскита (пр. гр. $R-3c$). Характеристики исходных порошков представлены в табл. 1.

Для определения химического взаимодействия между катодными материалами и GDC был проведен РФА композитов на их основе. Исходные порошки были тщательно смешаны в весовом соотношении 1 : 1, спрессованы и спечены при двух температурах 1200 и 1300°C в течение 10 ч.

Измерение линейного расширения материалов проводили на образцах в виде брусков, спеченных до плотностей, близких к теоретическим, с помощью дилатометра Dil 402C (NETZSCH, Германия).

Проводимость катодных материалов измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе. Исходные порошки были спрессованы в образцы в форме прямоугольных параллелепипедов, которые спекали при 1400°C в течение 10 ч. Исследования проводили с помощью прецизионного измерителя импеданса LCR-76100 (GW Instek, Тайвань).

Для исследования электродных характеристик были изготовлены симметричные образцы на электролите GDC с электродами трех типов: пористый электрод (PE); плотный электрод (DE) и двухслойный электрод, состоящий из плотного и пористого слоев (DE + PE). Пасты для нанесения электродов были изготовлены путем смешивания порошков катодных материалов с 5 вес. % поливинилбутирала. В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт, количеством которого варьировали вязкость паст. Плотные слои наносили методом центрифугирования. Скорость вращения образца при нанесении составляла 2300 об/мин. Плотные слои припекали при 1200 и 1300°C с выдержкой 5 ч. Пористые слои наносились методом трафаретной печати и припе-

Таблица 2. Данные РФА для компонентов композитов при различной термической обработке

Температура спекания	Параметр решетки, Å			
	LSC-30 : GDC = 1 : 1		LSCF-4080 : GDC = 1 : 1	
	GDC	LSC-30	GDC	LSCF-4080
Исходный	$a = 5.424$	$a = 5.442, c = 13.199$	$a = 5.424$	$a = 5.493, c = 13.453$
1200	$a = 5.448$	$a = 5.413, c = 13.352$	$a = 5.432$	$a = 5.503, c = 13.400$
1300	$a = 5.459$	$a = 5.436, c = 13.185$	$a = 5.435$	$a = 5.503, c = 13.405$

кались при 1100°C с выдержкой 1 ч. Исследование микроструктуры приготовленных образцов было выполнено на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL Ltd., Япония) с приставкой ЭДС INCA Energy350X-Max50 (Oxford Instruments, Великобритания). Обработка микрофотографий была выполнена с помощью программы ImageJ. Поляризационное сопротивление катодов исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата Р-40Х, совмещенного с модулем измерения импеданса (ООО “Electrochemical Instruments”, Россия). Спектры импеданса снимали при напряжении 15 мВ в диапазоне частот 0.5 МГц–0.1 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходных порошков и композитов, спеченных при различных температурах. Рентгенофазовый анализ композитов не обнаружил образование каких-либо вторичных фаз. Однако, следует обратить внимание, что параметры решетки составляющих композита изменяются с ростом температуры спекания. Для примера в табл. 2 приведены данные для композитов на основе LSC-30 и LSCF-4080. Элементарная ячейка GDC увеличивается, тогда как для электродных материалов наблюдается

уменьшение объема элементарной ячейки, что связано с диффузией катионов из катодного материала в электролит [12]. Увеличение параметра решетки GDC, скорее всего, объясняется встраиванием катионов лантана и/или стронция в решетку флюорита. Тогда как встраивание кобальта и/или железа должно было привести к уменьшению элементарной ячейки GDC из-за их малых ионных радиусов. Однако диффузия переходных металлов в структуру электролита возможна по границам зерен. В частности, в работе [13], где взаимодействие на границе между плотными образцами $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ и $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($y = 0, 0.2, 0.8$ и 1) исследовалось методом масс-спектрометрии вторичных ионов, наблюдалась миграция большого количества стронция, кобальта и железа внутри электролита.

На рис. 2 представлены результаты измерения линейного расширения исследуемых материалов. Видно, что кривые расширения всех исследованных электродных материалов имеют перегиб при определенной температуре, зависящей от их химического состава, что связано с изменением стехиометрии кислорода при нагревании, приводящим к понижению степени окисления катиона переходного металла и, следовательно, ослаблению связи металл–кислород [14]. Оба фактора определяют химическое расширение и существенно влияют на коэффициент термического расширения (КТР). Усредненные по соответствующим температурным областям значения КТР суммированы в табл. 3. Видно, что, наиболее близкими значениями КТР к электролиту GDC обладают составы с высоким содержанием железа LSCF-2020 и LSCF-4020.

Температурные зависимости проводимости электродных материалов представлены на рис. 3. Видно, что наибольшей проводимостью обладают кобальтиты LSC-30 и LSC-10. При этом проводимость ферро-кобальтитов падает при увеличении в их составе Fe и уменьшении Sr. На кривых проводимости LSC-10, LSCF-4020 и LSCF-4080 наблюдается максимум в области температур 500–600°C. Проводимость LSC-30 монотонно уменьшается с ростом температуры, однако при температурах выше 800°C падение ускоряется. Разные температурные зависимости проводи-

Таблица 3. КТР исследуемых материалов

Состав	$\Delta T, ^\circ C$	КТР, $10^{-6} K^{-1}$
LSC-10	100–1050	19.9 ± 0.1
	1050–1200	30.0 ± 0.3
LSC-30	100–825	17.6 ± 0.1
	825–1200	30.8 ± 0.2
LSCF-2020	100–815	14.5 ± 0.1
	815–1200	20.6 ± 0.2
LSCF-4020	100–725	14.0 ± 0.1
	725–1200	22.8 ± 0.1
LSCF-4080	100–750	15.1 ± 0.1
	750–1200	24.5 ± 0.1
GDC	100–1200	12.7 ± 0.02

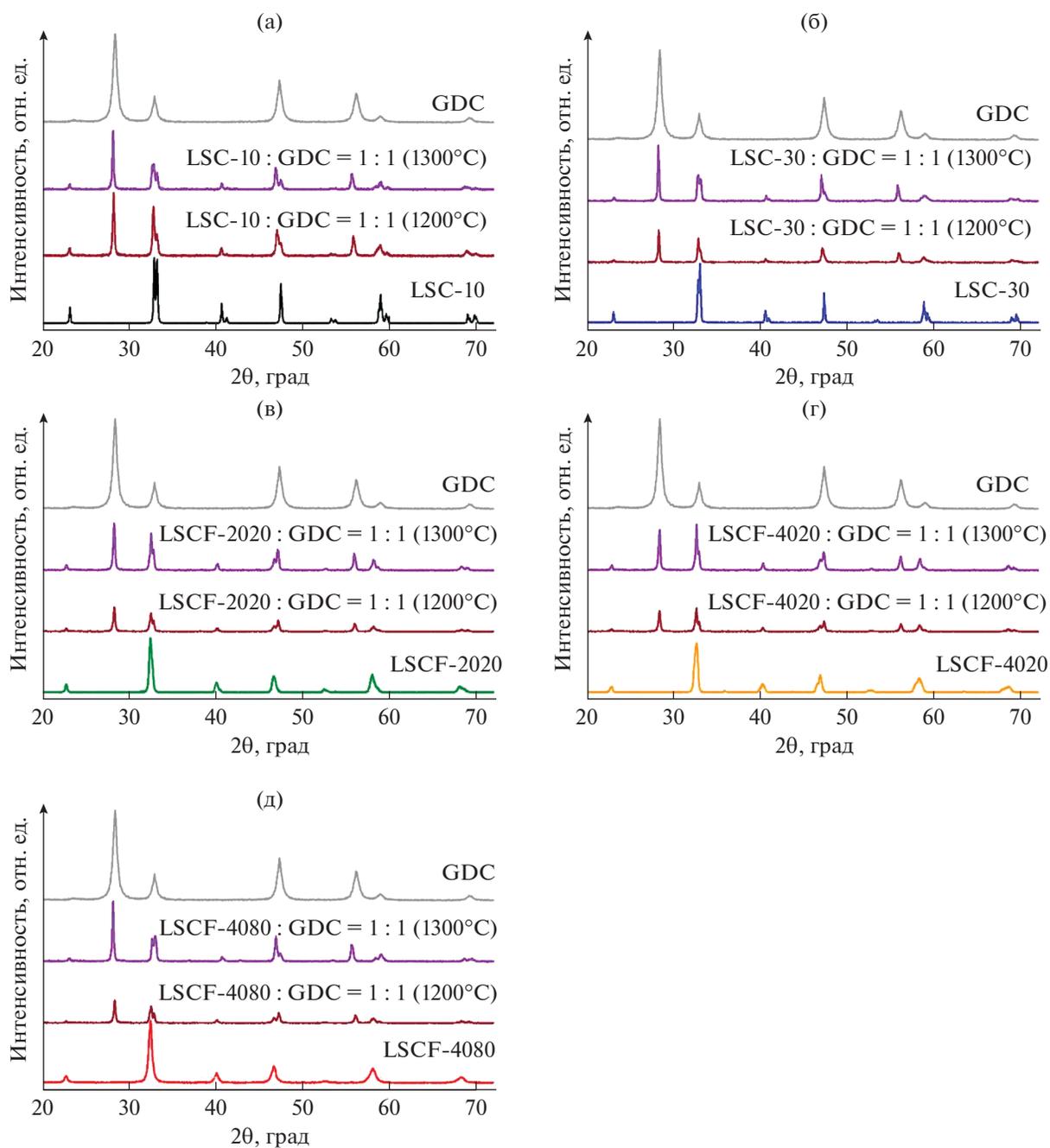


Рис. 1. Дифрактограммы исходных катодных материалов: (а) LSC-10, (б) LSC-30, (в) LSCF-2020, (г) LSCF-4020, (д) LSCF-4080 и композитов на их основе, прокаленных при 1200 и 1300°C в течение 10 ч.

мости LSC-10 и LSC-30 связаны с тем, что увеличение Sr в составе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению расстояния Co–O и росту угла Co–O–Co, и, как следствие, происходит переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому [15]. Температурные зависимости проводимости многих перовскитных материалов имеют максимум [16–18]. Уменьшение проводимости при высоких температурах объясняется потерей кислорода, что приводит к снижению кон-

центрации и подвижности носителей электрического заряда [18].

На рис. 4 и 5 представлены микрофотографии сколов образцов с двухслойными электродами, плотный слой которых был припечен при 1200 и 1300°C соответственно. Видно, что методом центрифугирования были получены плотные слои толщиной 3–7 мкм. Несмотря на значительное различие КТР катодных материалов и GDC не было обнаружено слоений и других дефектов на

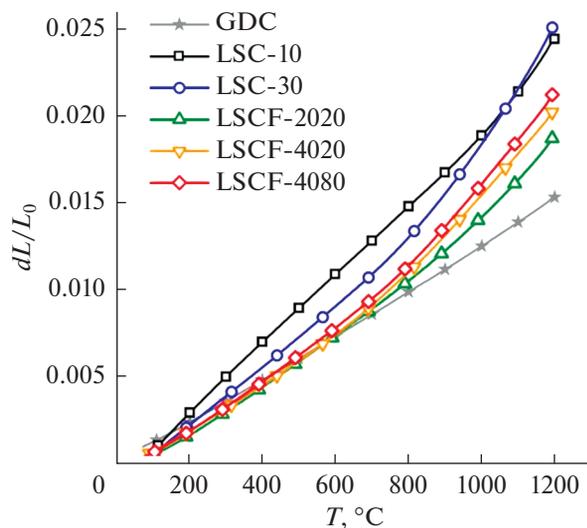


Рис. 2. Температурная зависимость расширения исследуемых материалов.

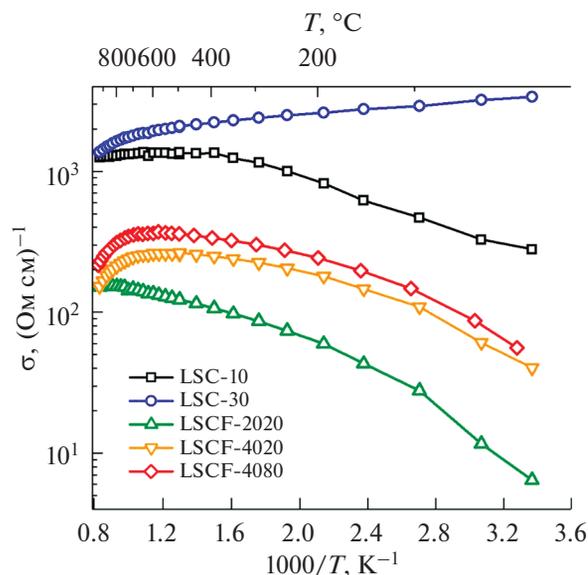


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости катодных материалов.

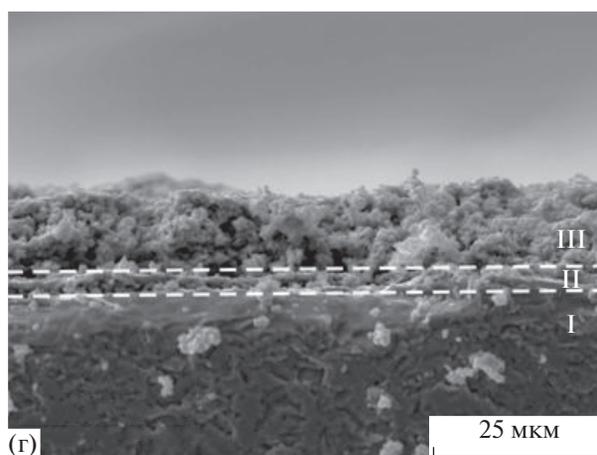
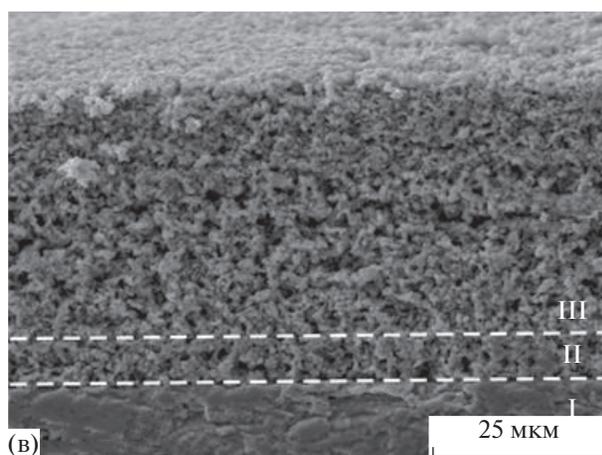
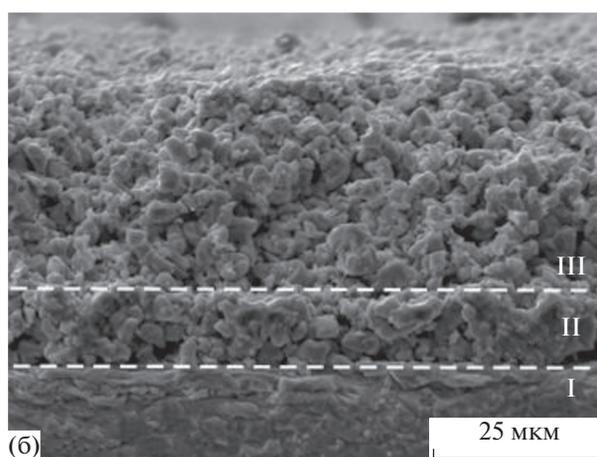
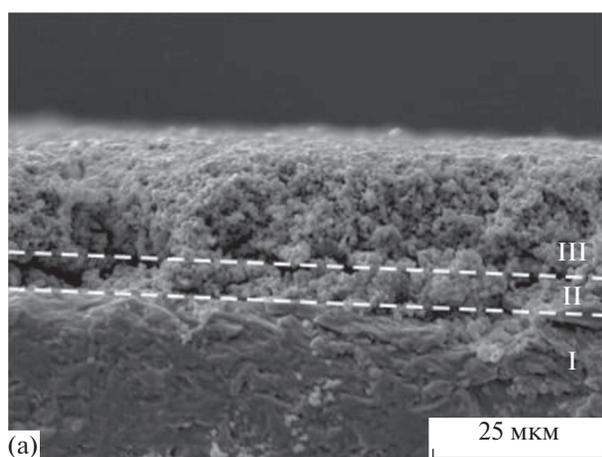


Рис. 4. Микрофотографии сколов образцов с двухслойным электродом: (а) LSC-10, (б) LSC-30, (в) LSCF-2020, (г) LSCF-4080. Плотный слой припекался при 1200°C в течение 5 ч. I – слой электролита, II – плотный электродный слой, III – пористый электродный слой.

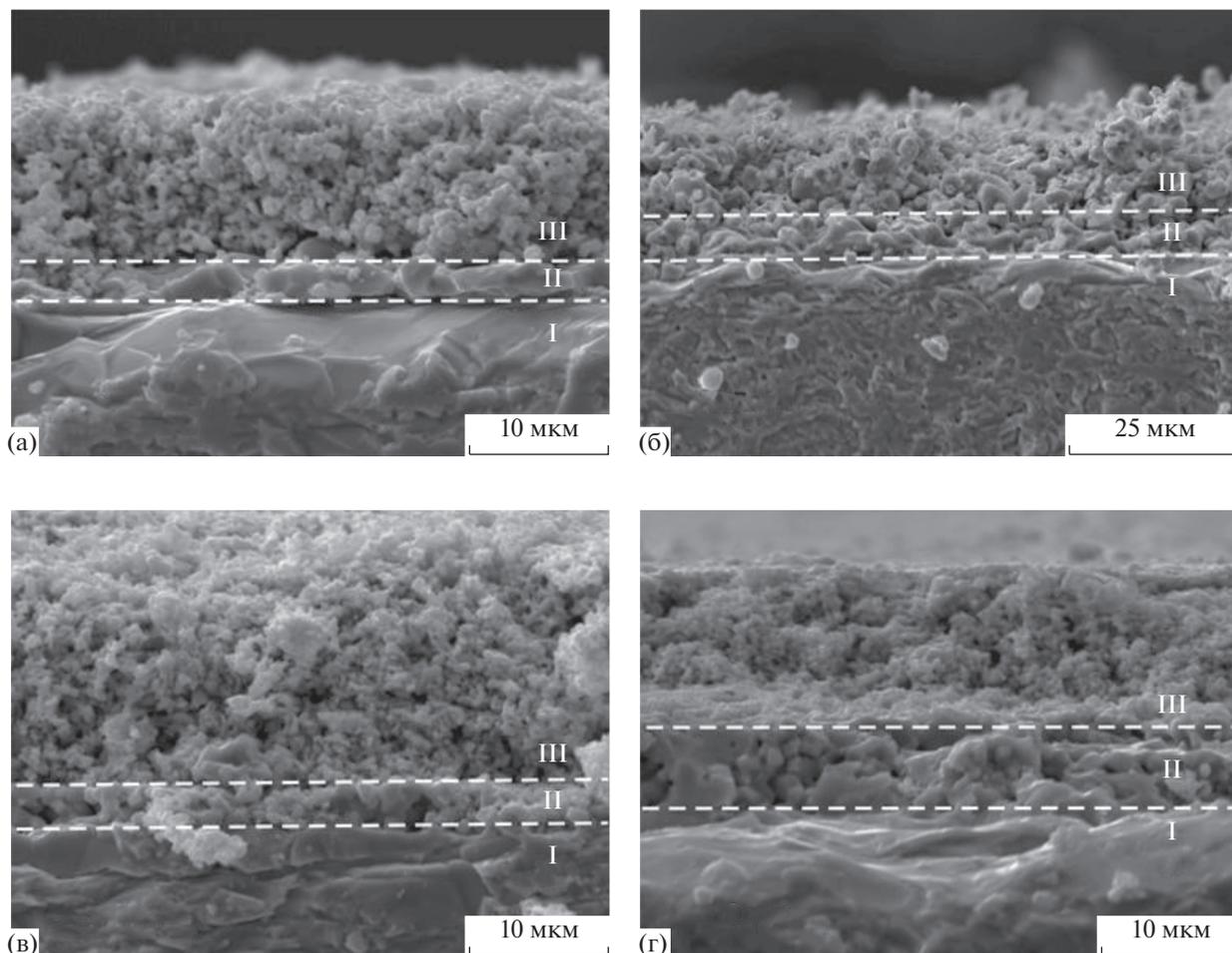


Рис. 5. Микрофотографии сколов образцов с двухслойным электродом: (а) LSC-10, (б) LSC-30, (в) LSCF-2020, (г) LSCF-4080. Плотный слой припекался при 1300°C в течение 5 ч. I – слой электролита, II – плотный электродный слой, III – пористый электродный слой.

границе электролит/плотный электродный слой. Пористость плотных слоев, припеченных при температуре 1200°C, составляла 3–8%. Повышение температуры спекания до 1300°C привело к снижению пористости до 1–5%. Пористость электродных слоев, нанесенных методом трафаретной печати и припеченных при 1100°C, составляла 15–20%.

На рис. 6 для примера представлены спектры импеданса катодов LSC-10 и LSCF-4020 с различной структурой, снятые при 750°C. В каждом спектре можно выделить два участка: высокочастотный (HF), который, согласно литературным данным [19], соответствует процессу переноса заряда через границу электролит/электрод, и низкочастотный (LF), который соответствует процессам, происходящим на границе смешанный ион-электронный проводник/газ (адсорбция–десорбция кислорода, диссоциация кислорода, диффузия по поверхности и связь этих процессов) [19]. Анализ спектров импеданса проводили

по эквивалентной схеме, состоящей из последовательно соединенных сопротивлений R_s и двух элементов (RQ). Сопротивление R_s соответствует омическим потерям и в основном определяется сопротивлением электролита. Элементы (RQ), состоящие из параллельно соединенных сопротивлений R и элемента постоянной фазы Q , соответствуют высоко- или низкочастотному процессу.

На рис. 7 представлены температурные зависимости полного поляризационного сопротивления исследованных образцов с различной структурой катодов: плотный слой катодного материала, припеченный при 1200°C – DE, пористый электрод, припеченный при 1100°C – PE, и двухслойные электроды, состоящие из плотного и пористых слоев – DE(1200°C) + PE и DE(1300°C) + PE (в скобках указана температура припекания плотных слоев). Поляризационное сопротивление плотных электродов для всех исследованных материалов было в разы больше поляризационного сопротивления пористых электродов. Этот

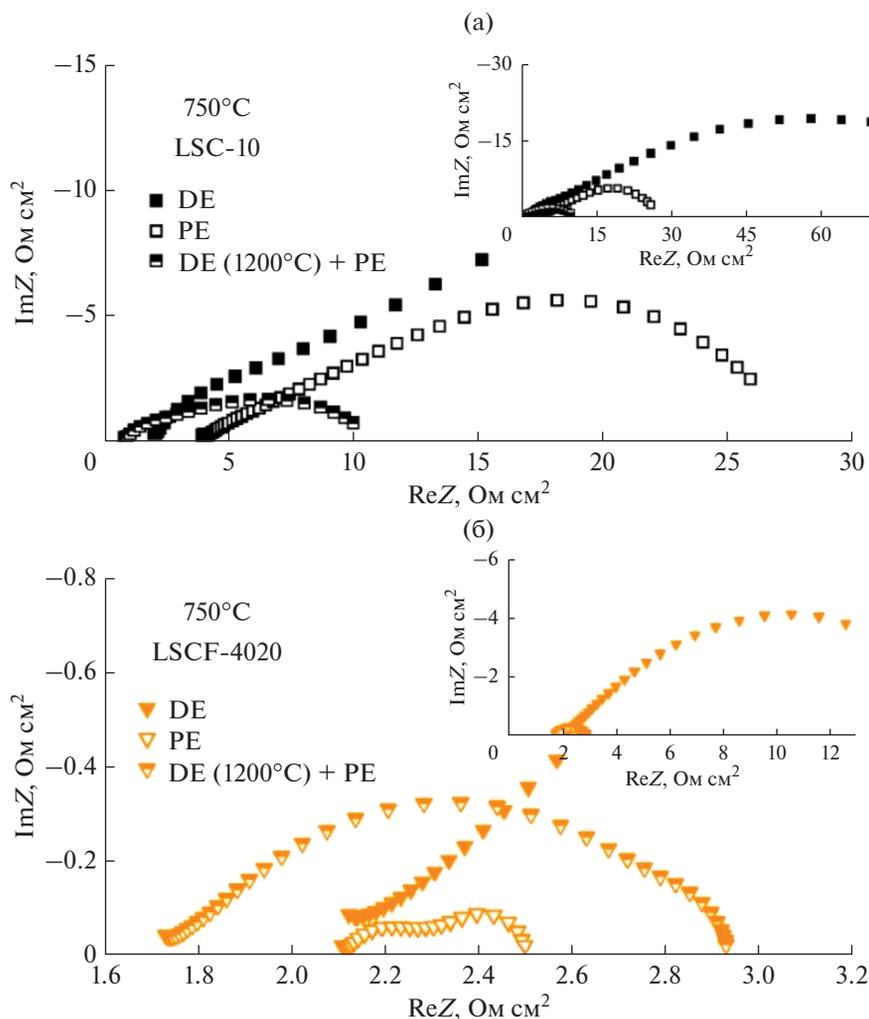


Рис. 6. Спектры импеданса катодов: (а) LSC-10 и (б) LSCF-4020 с различной структурой, снятые при 750°C.

результат ожидаем, так как площадь трехфазной границы для плотных электродов значительно меньше, чем для пористых. Поляризационное сопротивление двухслойных электродов зависело от катодного материала. Видно, что для LSC-10 наблюдается положительный эффект от введения плотного электродного слоя. При 800°C поляризационное сопротивление двухслойного электрода DE(1200°C) + PE в 2 раза меньше поляризационного сопротивления пористого электрода. Формирование плотного слоя при 1200°C не оказало видимого влияния на характеристики катода LSC-30, тогда как припекание плотного слоя при 1300°C привело к росту поляризационного сопротивления в ~4 раза. Как было показано выше, РФА не обнаружил формирования вторичных фаз в смеси LSC-30:GDC, прокаленной при 1300°C, однако косвенно обнаружены диффузионные процессы, которые могли отрицательно повлиять на перенос ионов кислорода через границу электролит/катод. Введение плотного слоя

в структуру LSCF катодов повлияло отрицательно на их электродные характеристики: поляризационное сопротивление катодов LSCF-2020, LSCF-4020 и LSCF-4080 при 800°C выросло в 4.8, 2.4 и 2.6 раза соответственно. Температура припекания плотного слоя практически не сказалась на электродных характеристиках LSCF.

В литературе [6–9] показано, что плотные электродные слои снижают поляризационное сопротивление за счет облегчения переноса ионов кислорода через границу катод/электролит. Результаты разделения полученных спектров импеданса на высоко- ($R_{\eta-HF}$) и низкочастотную ($R_{\eta-LF}$) части представлены на рис. 8, 9. Видно, что для электродов LSCF-2020, LSCF-4020 и LSCF-4080 формирование двухслойной структуры привело как к ухудшению переноса заряда через границу катод/электролит (увеличение $R_{\eta-HF}$), так и к замедлению процессов на границе катод/газ (увеличение $R_{\eta-LF}$). Для катода LSC-30 также наблю-

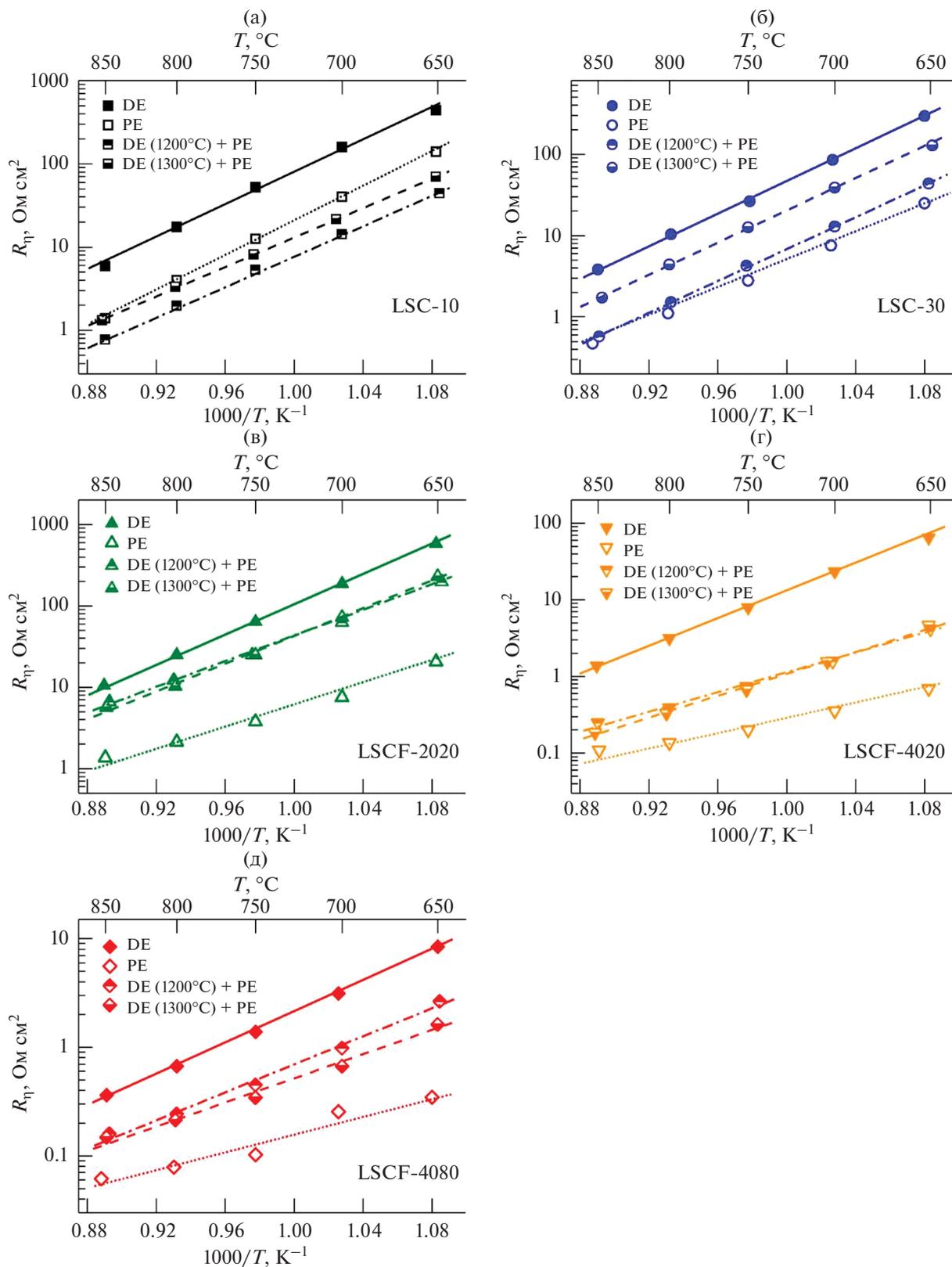


Рис. 7. Температурные зависимости полного поляризационного сопротивления исследуемых катодов: (а) LSC-10, (б) LSC-30, (в) LSCF-2020, (г) LSCF-4020, (д) LSCF-4080.

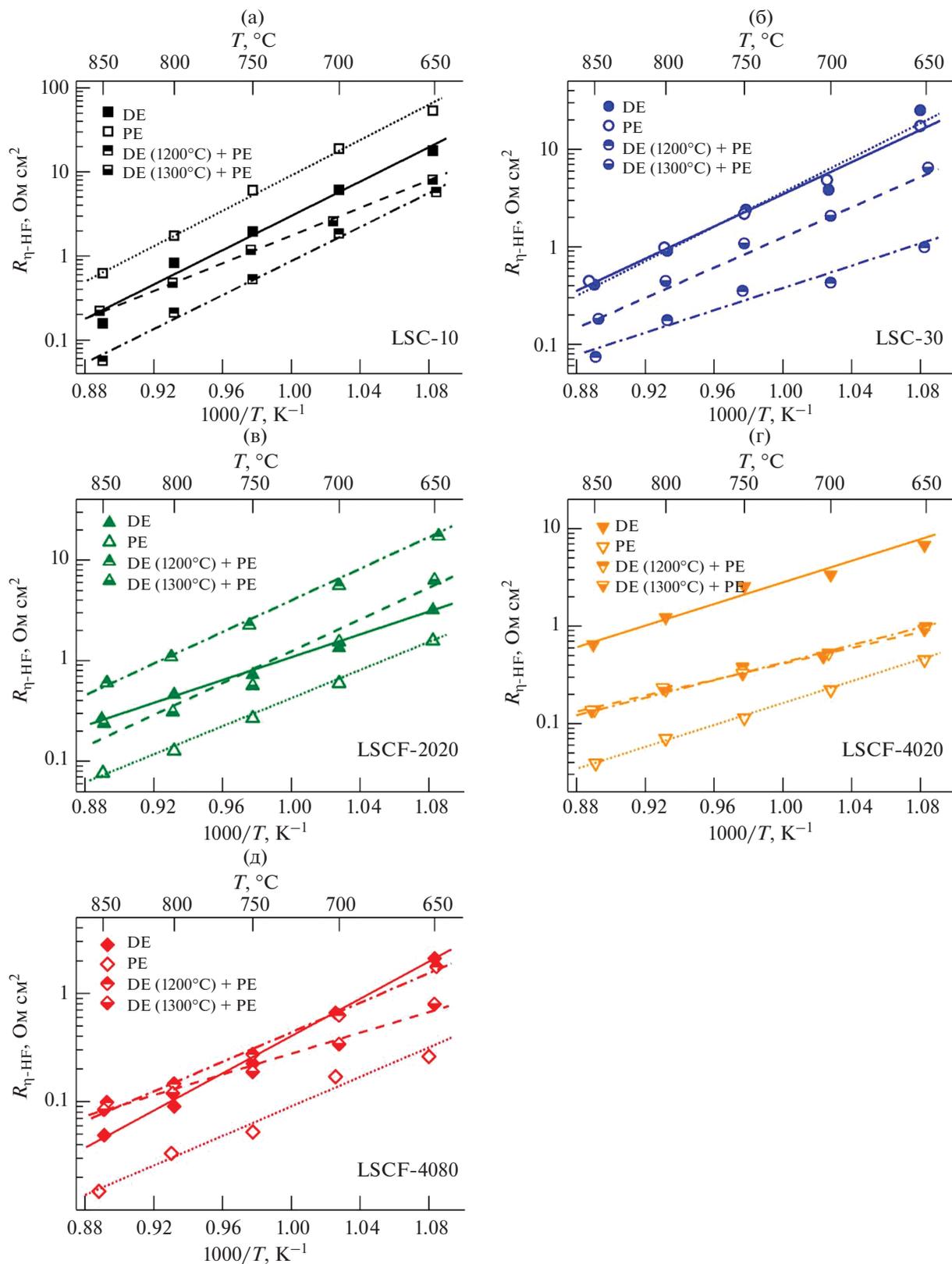


Рис. 8. Температурные зависимости высокочастотной части (HF) поляризационного сопротивления исследуемых катодов: (а) LSC-10, (б) LSC-30, (в) LSCF-2020, (г) LSCF-4020, (д) LSCF-4080.

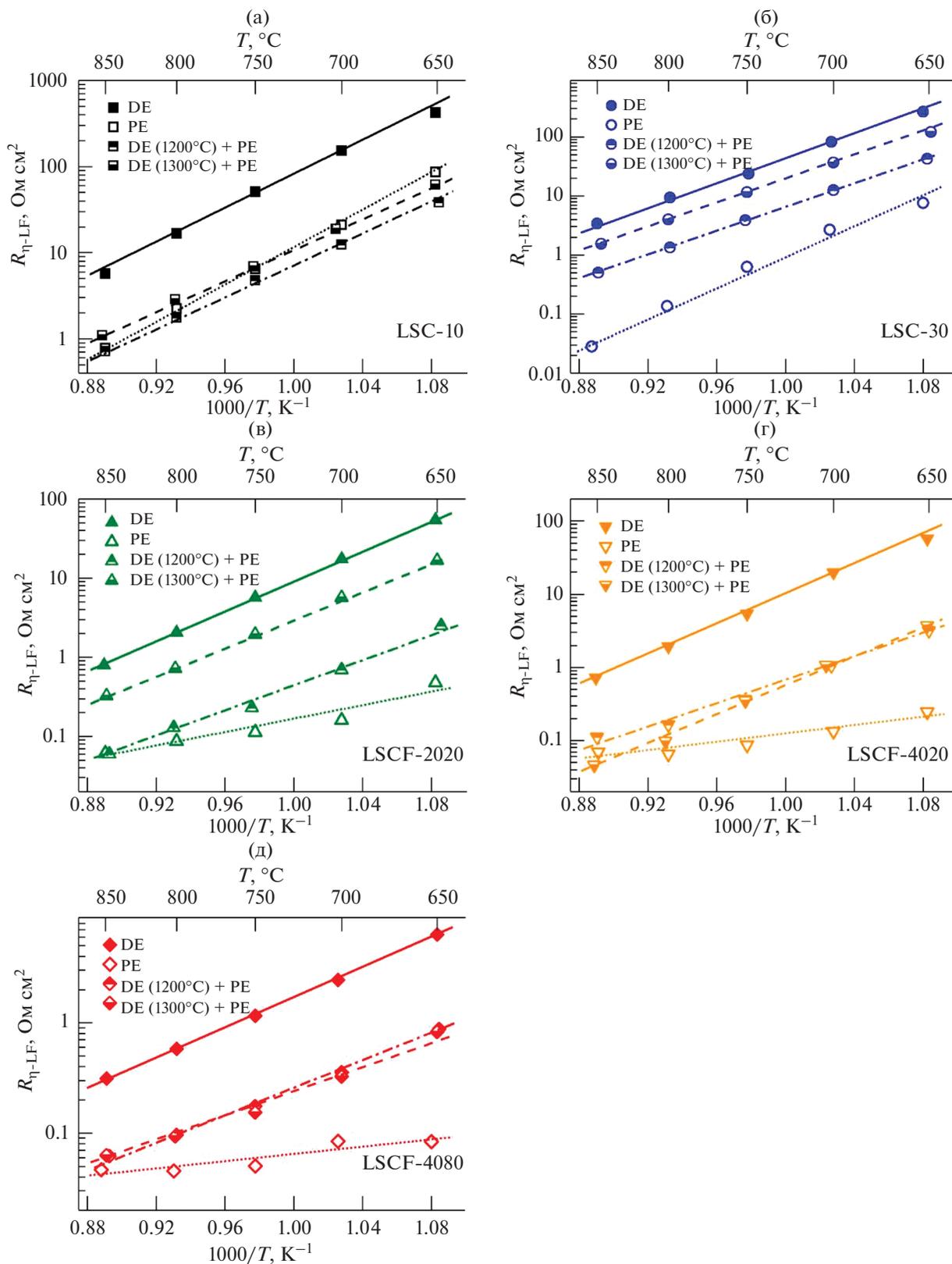


Рис. 9. Температурные зависимости низкочастотной части (LF) поляризационного сопротивления исследуемых катодов: (а) LSC-10, (б) LSC-30, (в) LSCF-2020, (г) LSCF-4020, (д) LSCF-4080.

Таблица 4. Сопоставление ASR плотного катодного слоя и изменение высокочастотной части спектра импеданса при его введении

Катод	δ_{DE} , мкм	ASR, мкОм см ²	$R_{\eta-HF}(PE)/$ $R_{\eta-HF}(DE + PE)$
LSC-10	2.7	0.2	3.6
LSC-30	6.7	0.4	2.2
LSCF-2020	3.2	2.1	0.4
LSCF-4020	3.8	1.8	0.3
LSCF-4080	5.8	1.9	0.28

дается замедление процессов на границе катод/газ (увеличение $R_{\eta-LF}$) при введении плотного слоя, однако при этом падает $R_{\eta-HF}$, что говорит об улучшении процесса переноса заряда через границу катод/электролит. Для катода LSC-10 обнаружено как значительное падение $R_{\eta-HF}$ (при 800°C в 8 раз), так и снижение $R_{\eta-LF}$ в 1.27 раза при 800°C. Это свидетельствует об ускорении процессов как на границе катод/электролит, так и на границе катод/газ.

Изменение низкочастотной части поляризационного сопротивления катода при неизменном химическом составе его материала должно быть обусловлено изменением микроструктуры. Таким образом, несмотря то, что пористые слои всех исследуемых электродов были сформированы по одной методике и в одинаковых условиях, добиться идентичности их микроструктуры в однослойных и двухслойных катодах не удалось.

Наблюдаемое изменение $R_{\eta-HF}$ при введении плотного слоя коррелирует с данными по проводимости LSC- и LSCF-материалов (рис. 3): высокая проводимость материала плотного слоя приводит к уменьшению высокочастотной части поляризационного сопротивления, тогда как низкая – к увеличению. Так в диапазоне температур 600–900°C полная проводимость LSCF-4080, материала, обладающего наибольшей проводимостью среди исследованных ферро-кобальтитов, приблизительно в 3.5 и 5 раз ниже проводимости с LSC-10 и LSC-30 соответственно. В табл. 4 приведены оценки удельного поверхностного сопротивления (ASR) плотных слоев, припеченных при 1300°C, и отношение значений $R_{\eta-HF}$ для пористого и двухслойного электрода. ASR рассчитывали как произведение удельного сопротивления катодного материала при 800°C на толщину плотного слоя (δ_{DE}). Значения $R_{\eta-HF}$ для PE и DE + PE также были взяты для температуры 800°C. Их отношение характеризует влия-

ние введения плотного слоя в структуру катода: плотный слой приводит к уменьшению поляризационного сопротивления, если отношение больше единицы, и к увеличению сопротивления, если отношение меньше единицы. Из табл. 4 видно, что прослеживается тенденция уменьшения $R_{\eta-HF}$ двухслойного электрода с уменьшением ASR плотного слоя. Литературные данные также подтверждают эту оценку. Для плотного слоя $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ толщиной 200 нм при 800°C оценка ARS дает величину 0.09 мкОм см², что соответствует снижению полного поляризационного сопротивления в 1.7 раза [6], а для плотного слоя из того же материала толщиной 700 нм ASR должна составлять 0.33 мкОм см², и, по данным работы [7], приводит к снижению полного поляризационного сопротивления в 1.4 раза. Следует заметить, что в приведенных значениях ASR не учитывалась микроструктура плотных слоев, а предполагалось, что они обладают полной плотностью. Однако, скорее всего, изменение скорости переноса ионов кислорода через границу катод/электролит должно быть связано не с полной проводимостью материала плотного слоя, а с ее ионной составляющей. При 800°C ионная проводимость материалов LSC-30, LSCF-2020, LSCF-4020 и LSCF-4080 составляет 0.02 [20], 0.0023 [21], 0.008 [22] и 0.058 [21] См/см соответственно. К сожалению, не удалось найти точных данных о ионной проводимости LSC-10. В работе [22] указано, что при 830°C числа переноса ионов кислорода в составах $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ при $0 \leq x \leq 0.4$ лежат в диапазоне 0.0001–0.0007, следовательно, минимальная оценка ионной проводимости для состава $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ дает величину 0.12 См/см. Таким образом, в исследованных материалах ионная проводимость коррелирует с полной проводимостью и, следовательно, можно полагать, что найденная тенденция снижения $R_{\eta-HF}$ при уменьшении ASR плотного слоя выполняется и для удельного поверхностного сопротивления, обусловленного ионным переносом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были исследованы характеристики катодов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4; y = 0, 0.2, 0.8$) с тремя различными структурами: пористый электрод, плотный электрод и двухслойный электрод, состоящий из плотного и пористого слоев. Плотные слои формировались методом центрифугирования, и их толщина варьировалась от 3 до 7 мкм. Показано, что введение плотного слоя в структуру катода может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на поляризационное сопротивление.

Обнаружена корреляция между изменением высокочастотного вклада в поляризационное сопротивление, которое вызывает введение в структуру катода плотного слоя, и удельным поверхностным сопротивлением вводимого плотного слоя, которое зависит от его толщины и проводимости материала плотного слоя. Таким образом, использование высокопроводящего материала со смешанной ион-электронной проводимостью должно позволить формировать плотные слои, не приводящие к ухудшению катодных характеристик, но при этом обладающих достаточной толщиной, чтобы взять на себя роль несущего элемента в топливном элементе. Это позволит уменьшить толщину слоя электролита и тем самым снизить омические потери в топливном элементе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП “Геоаналитик” за проведение микроскопических исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660018.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, Eds. Kendall, K. and Kendall, M., Amsterdam: Elsevier, 2015. 508 p.
2. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani, K., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
3. Sreedhar, I., Agarwal, B., Goyal, P., and Singh, S.A., Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 848, p. 113315.
4. Shin, J.W., Go, D., Kye, S.H., Lee, S., and An, J., Review on process-microstructure-performance relationship in ALD-engineered SOFCs, *J. Phys.: Energy*, 2019, vol. 1, p. 042002.
5. Пикалова, Е.Ю., Калинина, Е.Г. Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со смешанной проводимостью. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. С. 703. [Pikalova, E.Yu. and Kalinina, E.G., Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity: improving efficiency, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 703.]
6. Hildenbrand, N., Boukamp, B.A., Nammensma, P., and Blank, D.H.A., Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 12.
7. Dumaisnil, K., Fasquelle, D., Mascot, M., Rolle, A., Roussel, P., Daviero-Minaud, S., Duponchel, B., Vannier, R.-N., and Carru, J.-C., Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films for solid oxide fuel cell cathodes, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 553, p. 89.
8. Chrzan, A., Karczewski, J., Gazda, M., Szymczewska, D., and Jasinski, P., Investigation of thin perovskite layers between cathode and doped ceria used as buffer layer in solid oxide fuel cells, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 1807.
9. Dumaisnil, K., Carru, J.-C., Fasquelle, D., Mascot, M., Rolle, A., and Vannier, R.-N., Promising performances for a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with a dense interfacial layer at the electrode-electrolyte interface, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 2125.
10. Павздерин, Н.Б., Соловьев, А.А., Никонов, А.В., Шипилова А.В., Работкин, С.В., Семёнов, В.А., Гренадеров, А.С., Оскомов, К.В. Формирование плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ на границе электролит/пористый катод методом магнетронного распыления и его влияние на характеристики электрода. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 301. [Pavzderin, N.B., Solovyev, A.A., Nikonov, A.V., Shipilova, A.V., Rabotkin, S.V., Semenov, V.A., Grenaderov, A.S., and Oskomov, K.V., Formation of a dense $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ interlayer at the electrolyte/porous cathode interface by magnetron sputtering and its effect on the cathode characteristics, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 519.]
11. De Vero, J.C., Develos-Bagarinao, K., Kishimoto, H., Ishiyama, T., Yamaji, K., Horita, T., and Yokokawa, H., Enhanced stability of solid oxide fuel cells by employing a modified cathode-interlayer interface with a dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film, *J. Power Sources*, 2018, vol. 377, p. 128.
12. Khan, M.Z., Song, R.-H., Mehran, M.T., and Lee, S., Controlling cation migration and inter-diffusion across cathode/interlayer/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells: A review, *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, p. 5839.
13. Sakai, N., Kishimoto, H., Yamaji, K., Horita, T., Brito, M.E., and Yokokawa, H., Degradation behavior at interface of LSCF cathodes and rare earth doped ceria, *ECS Trans.*, 2007, vol. 7, p. 389.
14. Tu, H.Y., Takeda, Y., Imanishi, N., and Yamamoto, O., $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 117, p. 277.
15. Mineshige, A., Inaba, M., Yao, T., and Ogumi, Z., Crystal structure and metal-insulator transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, *J. Solid State Chem.*, 1996, vol. 121, p. 423.
16. Абакумов, А.М., Розова, М.Г., Антипов, Е.В. Сложные оксиды марганца со структурой браунмиллерита: синтез, кристаллохимия и свойства. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 917. [Abakumov, A.M., Rozova, M.G., and Antipov, E.V., Complex manga-

- nese oxides with the brownmillerite structure: synthesis, crystal chemistry and properties, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, vol. 73, p. 847.]
17. Taskin, A.A., Lavrov, A.N., and Ando, Y., Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering, *Appl. Phys. Letters*, 2005, vol. 86, p. 91910(1–3).
 18. Parfitt, D., Chreoneos, A., Kilner, J.A., and Grimes R.W., Molecular dynamics study of oxygen diffusion in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, p. 6834.
 19. dos Santos-Gomez, L., Porras-Vazquez, J.M., Losilla, E.R., Martinb, F., Ramos-Barrado, J.R., and Marrero-Lopez, D., LSCF–CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spraypyrolysis, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 1647.
 20. Krumpelt, M., Ralph, J., Cruse, T., and Bae, J.-M., Materials for low-temperature solid oxide fuel cells, *Proceedings of 5th European SOFC Forum*, 2002, p. 215.
 21. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., and Ahmad-Khanlou, A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 138, p. 79.
 22. Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Vecher, A.A., and Nikolaev, A.V., Oxide ion conduction in solid solutions $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 120, p. 128.

УДК 544.653

АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАТИНОВОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА ДОПИРОВАННЫЙ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ

© 2022 г. Е. А. Могучих^{а, *}, К. О. Паперж^а, А. А. Алексеенко^а,
Е. Н. Грибов^б, В. Е. Гутерман^а

^а Южный федеральный университет, Химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

^б Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: liza.moguchix@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 30.12.2021 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

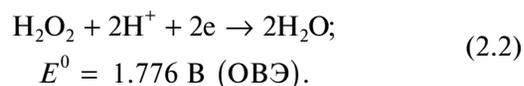
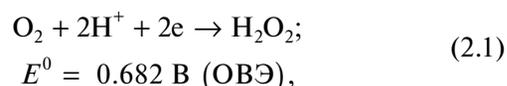
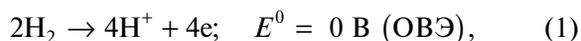
Проведен сравнительный анализ микроструктуры и электрохимического поведения платинового катализатора PCN, синтезированного с использованием допированного азотом углеродного носителя, и коммерческого Pt/C-электрокатализатора HiSPEC3000. Катализатор PCN характеризуется меньшим размером наночастиц платины и проявляет не только более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода, но и более высокую коррозионно-морфологическую стойкость в кислой среде.

Ключевые слова: наночастицы, Pt-электрокатализаторы, N-допированный углеродный носитель, реакция электровосстановления кислорода, стресс-тестирование, долговечность катализаторов

DOI: 10.31857/S0424857022060081

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной являются эффективными и экологичными системами преобразования химической энергии в электрическую. Электрохимические реакции протекают в них на электродах, разделенных мембраной. Такие виды топлива, как водород, метанол, этанол или муравьиная кислота, окисляются на аноде, высвобождая электроны, которые мигрируют на катод по внешней цепи. На катоде происходит реакция электрохимического восстановления кислорода до воды (2), которая имеет сложный механизм. Считается, что данный процесс включает различные пути реакции, такие как прямое 4e-восстановление адсорбированного кислорода до воды (2); или восстановление 2e (2.1) до адсорбированной H₂O₂, которая затем либо десорбируется, либо подвергается вторичному восстановлению 2e до воды (2.2). Например процесс, протекающий в водородо-воздушном топливном элементе, упрощенно можно представить в виде двух полуреакций:



Кинетика реакции электровосстановления кислорода (РВК) (2) имеет основополагающее значение с точки зрения эффективности работы топливных элементов с протонообменной мембраной. Низкая скорость РВК обуславливает высокое перенапряжение при работе кислородного электрода. Хорошо известно, что платиносодержащие материалы являются наиболее активными и широко используемыми электрокатализаторами в РВК [1, 2]. Для увеличения поверхности катализатора платина, как правило, используется в виде наночастиц (НЧ), закрепленных на поверхности носителя, чаще всего – углеродного. Применение платиносодержащих катализаторов сталкивается с рядом проблем. Ресурсы платины ограничены, цена на этот металл очень высока. При массовом производстве топливных элементов стоимость катализаторов может составлять до 50% стоимости мембранно-электродного блока ТЭ [3]. Другой проблемой является недостаточная стабильность Pt/C-катализаторов. В условиях

работы ТЭ происходит растворение платины, характерное в первую очередь для маленьких НЧ, агломерация НЧ, деградация углеродного носителя вследствие его окисления кислородсодержащими интермедиатами. Коррозия углеродного носителя также является источником деградации каталитического слоя топливного элемента. Углеродный носитель (УН) катализатора в ТЭ сам по себе термодинамически нестабилен из-за его низкого равновесного потенциала – 0.207 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) при 25°C [4]. Этот потенциал ниже, чем потенциал катода при напряжении холостого хода (~1.0 В), следовательно, отсутствуют термодинамические причины, мешающие коррозии углерода при работе мембранно-электродного блока (МЭБа) [5]. Авторы [6, 7] пишут, что окисление углеродной подложки происходит, когда катодный потенциал превышает 1.0 В (относительно ОВЭ). С точки зрения кинетики, при потенциалах ниже 0.9 В скорость коррозии углерода настолько мала, что ею можно пренебречь. Тем не менее, в присутствии Pt окисление углерода может происходить уже при потенциале 0.6 В [5, 8–10]. При обычных условиях эксплуатации температура МЭБа составляет около 65°C, а локальный потенциал катода – менее 0.9 В, вследствие чего скорость коррозии углерода незначительна [11]. Однако во время пуска/выключения ТЭ происходит резкое уменьшение количества водорода в прианодном пространстве [4, 11–14], что в свою очередь вызывает увеличение потенциала катода до 1.2 В и более. Это приводит к увеличению скорости коррозии УН. Истощение топлива на аноде обычно связано с присутствием кислорода и/или с заводнением анода. Дело в том, что мембрана не является идеальным разделителем, и кислород из катодного пространства может проникать через мембрану и накапливаться на аноде между последовательным пропусканием газов. Кроме того, неудачное управление влажностью газов в ТЭ может привести к неправильному распределению потока воды и изоляции поверхности электродов.

Перезапуск ТЭ после длительной остановки обычно приводит к повышению скорости коррозии катода, что способствует изменению его структуры [14]. При запуске ТЭ вклад деградации самой Pt относительно невелик из-за высокого катодного потенциала (более 1.0 В), а преобладает прямое окисление углерода. Однако Pt может играть роль катализатора процесса коррозии углеродного носителя. Тем не менее, механизмы деградации катализаторов, связанные с окислением Pt до PtO и/или PtO₂ и последующим растворением в виде Pt²⁺, следует учитывать при оценке любой стратегии борьбы с коррозией углерода во время запуска ТЭ [14]. Окисление УН приводит к изменению пористости, потере контакта с некоторыми НЧ платины, блокировке поступления

газа к НЧ платины, ослаблению адгезии НЧ Pt и их последующей агломерации. Кроме того, оно может способствовать повышению концентрации гидрофильных кислородсодержащих групп на поверхности УН [11, 14], что усугубляет проблемы, связанные с заводнением.

Все вышеописанные процессы приводят к снижению активности катализатора [15–17]. Поэтому разработка стабильных наноматериалов, сочетающих высокую активность в РВК с малым содержанием Pt является важным направлением в области повышения эффективности катализаторов для топливных элементов.

Наиболее успешные подходы к повышению стабильности платиносодержащих электрокатализаторов можно разделить на три основных направления:

1) оптимизация морфологии Pt/C-катализаторов с учетом размера, формы и особенностей распределения НЧ Pt по поверхности носителя [16–18];

2) формирование высокоактивных НЧ на основе биметаллических Pt–М (М – переходный металл) систем с контролируемой архитектурой и составом [17–19];

3) разработка углеродных носителей с повышенной стабильностью на основе нанотрубок, графена и графитизированных углеродных материалов, а также углеродных носителей, допированные гетероатомами N, S, B, F [11, 20]. Наиболее активно исследуются углеродные материалы, содержащие в своей структуре атомы азота.

При обсуждении последнего направления следует разделять использование допированных гетероатомами углеродных материалов в качестве бесплатиновых катализаторов и их применение в качестве носителей НЧ платины. В работах [2, 21] показано, что пористые угли, легированные гетероатомами (например, N, S и P), проявляют электрокаталитическую активность в отношении РВК. Дело в том, что допирование углерода гетероатомами влияет на распределение электронной плотности по его поверхности и в результате изменяет каталитическую активность материала [20, 21]. Большинство работ, изучающих влияние азота, внедренного в структуру углеродных наноматериалов, связано с использованием таких материалов именно в качестве бесплатиновых катализаторов в щелочных средах. Для каталитических участков с группой N–C атом углерода с основностью Льюиса, соседний с пиридиновым N, рассматривается как каталитический центр в кислой среде [22]. Несмотря на это, на активных N–C-центрах наблюдаются низкие активность и селективность в РВК [21, 23, 24]. Это приводит к высоким выходам H₂O₂. По-видимому, использование C–N в качестве самостоятельных каталитических систем в кислых средах невозможно.

Использование допированных азотом углеродных материалов в качестве носителей платины в кислых средах изучено фрагментарно. Тем не менее в ряде работ получены результаты, демонстрирующие перспективность таких систем. Из-за каталитического влияния Pt на окисление углерода в условиях длительной работы Pt/C-катализатора скорость деградации носителя увеличивается с ростом отношения Pt : C [21]. Авторы [21, 24] полагают, что введение гетероатомов в структуру подложки способствует уменьшению агрессивного воздействия платины. По данным [20, 25], нанесение металла на легированный азотом углерод привело к усилению изоляции наночастиц металла друг от друга, что стало причиной повышения устойчивости катализатора к кислотной/щелочной коррозии и способствовало увеличению срока его службы. Введение N в углеродные слои делает соседние атомы углерода электронодефицитными, уменьшает зазор между зоной проводимости и уровнем Ферми, что приводит к более высокой подвижности заряда [26, 27]. Однако во всех этих исследованиях мало внимания уделяется роли модификации углерода при его применении в качестве подложки для катодных и/или анодных электрокатализаторов на основе НЧ платины в кислых средах.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование активности в РВК и стабильности в различных диапазонах потенциалов платинового электрокатализатора, синтезированного с использованием N-допированного носителя, и коммерческого Pt/C-катализатора JM20 (HiSPEC3000, Johnson Matthey) в кислых электролитах. В основе работы лежала гипотеза о том, что модификация углеродного носителя атомами азота может способствовать упрочнению адгезии нанесенных наночастиц платины к носителю. Это должно позитивно повлиять на стабильность и, возможно, на активность катализатора в РВК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез модифицированного носителя

Модификацию носителя Ketjen black EC DJ-600 азотом проводили по методике, описанной в работе [27]. В качестве источника азота использовали ацетонитрил. Навеску носителя загружали в U-образный кварцевый реактор. Аргон, насыщенный при комнатной температуре парами ацетонитрила, пропускали через реактор с углеродным носителем при температуре 890°C со скоростью потока 0.4 см³/с в течение 4 ч. Полученный материал, далее маркированный как CN, содержит 3.4 мас. % азота и имеет площадь поверхности по БЭТ 250 м²/г. Согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследования, поверхностная концен-

трация атомов кислорода в модифицированном носителе составляет около 2.8–3.6 ат. % [27]. Отношение N/C, полученное с помощью РФЭС, и N/C-объемное соотношение, полученное с помощью анализа CHN, одинаковые, что указывает на равномерное распределение азота по всему объему [27].

Синтез Pt/C–N электрокатализатора

Синтез Pt/C–N-катализатора проводили химическим восстановлением платины из раствора H₂PtCl₆·6H₂O (ТУ 2612-034-00205067–2003) в суспензии, содержащей носитель. В качестве носителя использовали углеродный материал CN. 0.15 г УН помещали в 18 мл этиленгликоля (высший сорт, чистота не менее 99.8%, ГОСТ 19710–83). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин, после чего гомогенизировали 1 мин при амплитуде 50%. После этого при постоянном перемешивании добавляли 6.64 мл раствора платинохлороводородной кислоты с концентрацией 0.0179 г/мл (H₂O), после 5 мин перемешивания добавляли 5.5 мл 0.5 М раствора NaOH до достижения pH 10–11. Смесь переносили в круглодонную колбу на 100 мл. При постоянном перемешивании добавляли 1 мл формальдегида (высший сорт, концентрация 37.2 мас. %, ГОСТ 1625–89). Далее в инертной атмосфере повышали температуру до 80°C и выдержали реакционную смесь в течение 2 ч при постоянном перемешивании. После самопроизвольного остывания суспензии в течение 40 мин продукт фильтровали, поочередно промывая фильтрат порциями бидистиллированной воды и изопропилового спирта. Катализатор высушивали 1 ч в сушильном шкафу при 80°C, затем 12 ч в эксикаторе над P₂O₅. Далее полученный катализатор маркирован как PCN.

Методы исследования состава и структуры материалов

Массовую долю платины в катализаторах определяли по массе остатка (Pt) после их сжигания (800°C, 40 мин). Точность измерения составляла ±3% (табл. 1). Расчетная загрузка платины в катализаторе PCN составляла 23 мас. %. Рентгеновские дифрактограммы Pt/C-материалов регистрировали в интервале углов 2θ 15°–55° на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Switzerland) с использованием отфильтрованного CuK_α-излучения (λ = 0.154056 нм) при комнатной температуре. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программы SciDavis. Расчет среднего размера кристаллитов (D_{ср}) проводили по характерному отражению 111 по формуле Шеррера, как это описано в [28]. Точность определения D_{ср} составляла ±9% (табл. 1).

Таблица 1. Состав и структурные характеристики электрокатализаторов

Материал	$S_{\text{пов}}(\text{C})$, $\text{м}^2/\text{г}$	Массовая доля платины, %	Средний размер кристаллитов платины, нм (РФА)	Параметр решетки платины, Å	Средний размер НЧ, нм (ПЭМ)
JM20	220 ± 22	20 ± 2	2.4 ± 0.2	0.3920	2.7 ± 0.2
PCN	250 ± 25	22 ± 2	0.8 ± 0.2	0.3968	1.9 ± 0.2

Таблица 2. Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов

Материал	ЭХАП $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$, $\text{H}_{\text{адс}}/\text{H}_{\text{дес}}$	$E_{1/2}$, В	$I_{\text{к}}$, А/г(Pt)	$I_{\text{к}}$, А/см ² (Pt)
JM20	84 ± 8	0.91	184 ± 18	2.19 ± 0.21
PCN	110 ± 11	0.91	256 ± 26	2.33 ± 0.24

Размер наночастиц платины в катализаторе PCN, особенности их размерного и пространственного распределения исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фотографии ПЭМ получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Фотографии ПЭМ коммерческого образца JM20 получали с использованием микроскопа JEOL JEM-F200 (напряжение 200 кВ, ток 12–15 мкА, CFEG), оборудованного холодной автоэмиссионной электронной пушкой.

Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, которую в течение 20 мин высушивали на воздухе при комнатной температуре. Гистограммы размерного распределения НЧ платины в катализаторах были построены по результатам определения размеров не менее 400 случайно выбранных частиц на ПЭМ-изображениях в различных областях образца.

Электрохимические методы исследования

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при 25°C в трехэлектродной ячейке, заполненной раствором 0.1 М HClO_4 , насыщенном Ag при атмосферном давлении. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – Pt-проволока. В качестве рабочего электрода исследовали тонкий слой Pt/C, нанесенный на стеклографитовый дисковый электрод. Методика подготовки и нанесения Pt/C подробно описана в [17]. Перед погружением электрода в раствор электролита его поверхность смачивали 0.1 М хлорной кислотой.

Первоначально, проводили электрохимическую активацию (стандартизацию) поверхности электрода, для чего задавали 100 циклов разверт-

ки потенциала в диапазоне от 0.03 до 1.20 В (потенциалы в работе приведены относительно ОБЭ) со скоростью 200 мВ/с. Далее регистрировали 2 ЦВА в том же диапазоне потенциалов, но при скорости развертки 20 мВ/с. Площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) катализатора определяли по полусумме количеств электричества, затраченных на электрохимическую адсорбцию–десорбцию атомарного водорода в процессе регистрации 2-й ЦВА при скорости развертки 20 мВ/с, как это описано в [17]. Точность определения площади электрохимически активной поверхности составляла $\pm 10\%$ (табл. 2).

Для определения активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода проводили измерение серии вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала в диапазоне от 0.02 до 1.20 В при скорости развертки 20 мВ/с. Предварительно ячейку насыщали кислородом в течение 60 мин при вращении электрода со скоростью 700 об/мин. Учет вклада омического сопротивления и нормализацию вольтамперограмм проводили по общепринятым методикам, как это подробно описано в [29, 30]. Скорости вращения дискового электрода составляли 400, 900, 1600, 2500 об/мин, как это необходимо для определения активности по величине кинетического тока, рассчитанного с помощью зависимостей $I^{-1} - \omega^{-0.5}$ (координаты Коутецкого–Левича) [31].

Стабильность катализаторов оценивали методами стресс-тестирования, основанными на многократном вольтамперометрическом циклическом изменении потенциала со скоростью 100 мВ/с: в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В и в течение 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. Стресс-тестирование проводили в 0.1 М растворе HClO_4 , насыщенном аргонном, при 25°C. При проведении 5000 циклов после каждых 500 циклов регистрировали две ЦВА в диапазоне потенциалов 0.02–1.20 В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. В случае стресс-теста длительностью 1000 циклов регистрацию

таких ЦВА проводили через каждые 100 циклов. По второй ЦВА рассчитывали ЭХАП так, как это описано выше [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Массовая доля платины в образце PCN, синтезированном на основе допированного азотом углерода, составила 22 мас. % (табл. 1), что близко к расчетному количеству (23 мас. %). Это свидетельствует о высокой сорбционной способности носителя в отношении НЧ металла.

Средний размер кристаллитов платины в PCN, рассчитанный по результатам рентгеновской дифрактометрии, не превышает 1 нм (табл. 1). При сравнении рентгенограмм образцов JM20 и PCN видно, что для образца PCN наблюдается смещение отражений углерода и платины (111) в сторону, соответственно, больших и меньших значений углов 2θ (рис. 1). Мы полагаем, что гетероатомы азота, встроенные в кристаллическую решетку углерода, изменяют ее структурные характеристики. Взаимодействие НЧ платины с гетероатомами также может влиять на межатомное расстояние в кристаллической решетке наночастиц. Следствием этого является более высокое значение параметра кристаллической решетки платины в PCN по сравнению с параметром решетки платины в JM20. Средний размер НЧ и параметры элементарной ячейки, определенные с помощью математической обработки программы SciDavis, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что параметры элементарной ячейки НЧ платины для всех образцов меньше, чем для объемной платины. При уменьшении среднего размера частиц примерно до 2 нм параметр элементарной ячейки уменьшается на 0.03 Å, что соответствует отклонению на 0.7% по сравнению с объемной Pt. Это явление можно объяснить размерным эффектом, который является следствием нескомпенсированных межатомных расстояний и уменьшенных межплоскостных расстояний вблизи поверхности частицы. В результате НЧ сжимаются, что приводит к уменьшению параметра ячейки [32].

ПЭМ-микрофотографии материалов, содержащие изображения наночастиц Pt, представлены на рис. 2. На фотографиях образца JM20 (рис. 2а) можно наблюдать НЧ размером от 1.5 до 4.5 нм, а также отдельные агрегаты, состоящие из 2–4 частиц. Средний размер НЧ – 2.7 нм. Для катализатора, полученного на допированном носителе, средний размер НЧ составляет 1.9 нм (рис. 2б). Их размерное распределение гораздо уже, чем у коммерческого образца JM20. По поверхности допированного носителя НЧ платины распределены более равномерно, а при детальном рассмотрении изображений PCN (рис. 2б) можно заметить, что значительная часть НЧ распределяется по сферическим траекториям. Мы полагаем,

что это может свидетельствовать о наличии мезопор, края которых могут являться участками, термодинамически выгодными для зародышеобразования и адгезии НЧ. Таким образом, природа и морфология материала-носителя оказывают влияние на распределение НЧ Pt.

В табл. 1 приведены некоторые сведения о составе и микроструктуре исследуемых катализаторов, площади поверхности углеродных носителей. Отметим, что углеродные материалы, использованные в обоих катализаторах, характеризуются близкой площадью поверхности.

На стадии нанесения суспензии катализатора на поверхность стеклоуглеродного электрода наблюдали различие лиофильно/лиофобных свойств соответствующих каталитических чернил. Эти различия сохранялись и для сформированных на электроде каталитических слоев. Слой катализатора PCN оказался более гидрофобным и хуже смачивался электролитом. По-видимому, по этой причине электрохимическая стандартизация поверхности катализатора PCN, в ходе которой происходила разработка его активной поверхности, происходила в течение 90 циклов, в то время как поверхность коммерческого электрокатализатора JM20 полностью разработалась уже после 30 циклов. Мы полагаем, что в процессе многократного повторения циклических вольтамперограмм (смотрите раздел “Экспериментальная часть”) на поверхности и в объеме нанесенного пористого слоя катализатора PCN протекали процессы, повышающие его гидрофильность.

Циклические вольтамперограммы стандартизированных катализаторов имеют вид, характерный для Pt/C-материалов (рис. 3). Двойнослойная область ЦВА, соответствующая процессам зарядки двойного электрического слоя, которая находится в диапазоне 0.4–0.8 В, для PCN шире, чем для JM20, что коррелирует как со значениями удельной площади поверхности самих носителей (табл. 1), так и с совокупной площадью поверхности НЧ платины в этих катализаторах (табл. 2). Оба катализатора продемонстрировали высокие значения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП), при этом для образца PCN оно больше примерно на 30% (табл. 2). Это вполне соответствует особенностям микроструктуры катализаторов: наночастицы платины в PCN заметно меньше по размеру, чем в JM20 (табл. 1).

Активность катализаторов оценивали по кинетическим токам и по потенциалу полувольтны электровосстановления кислорода, измеренным при 4 скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об/мин. Отметим, что при всех скоростях вращения для PCN-катализатора характерны меньшие предельные диффузионные токи восстановления кислорода, чем для JM20 (рис. 3б). Такая ситуация может быть обусловле-

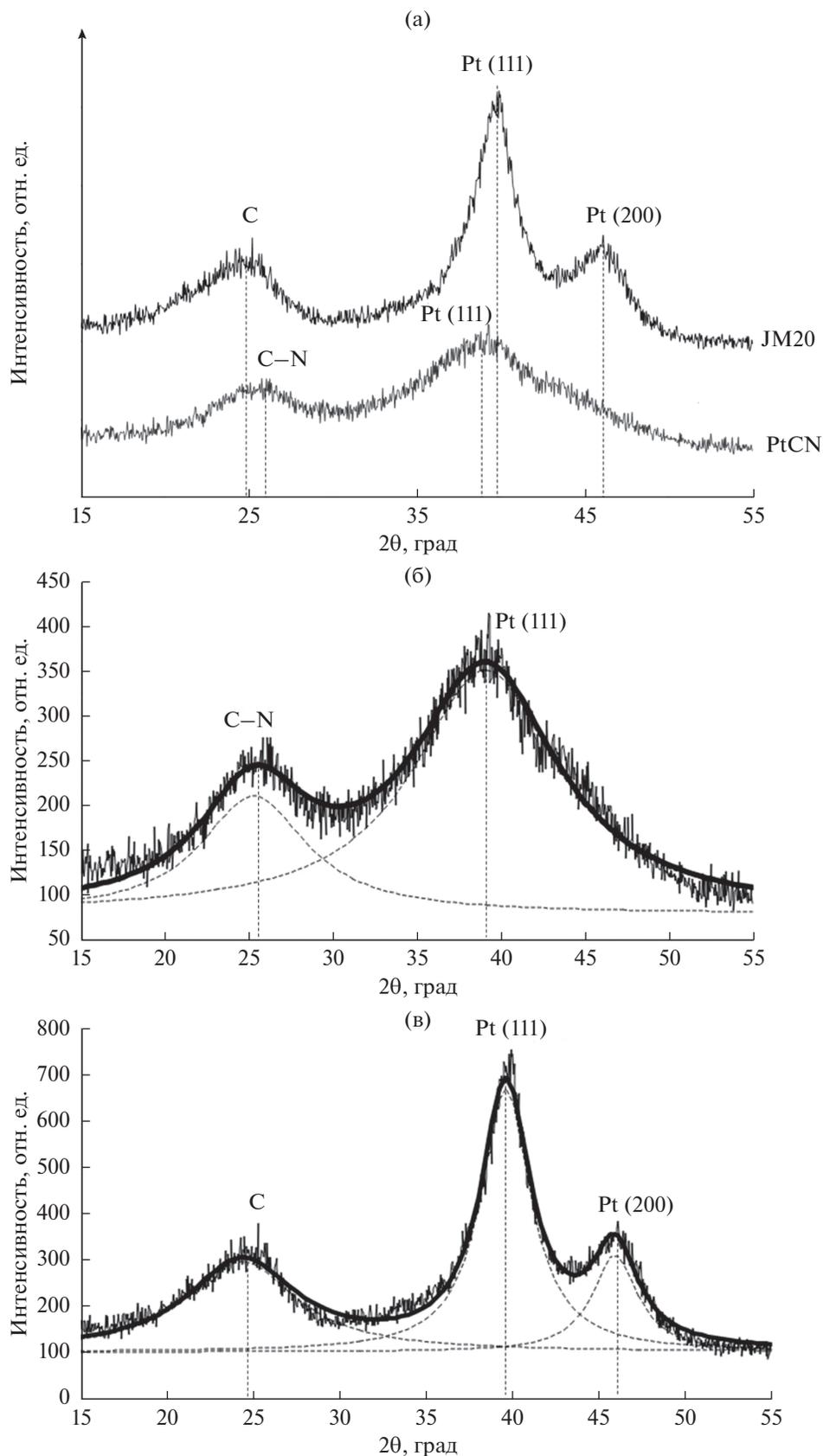


Рис. 1. Рентгенограммы Pt/C- и Pt/CN-электрокатализаторов и схемы анализа рентгеновских дифрактограмм образцов PCN (б) и JM20 (в).

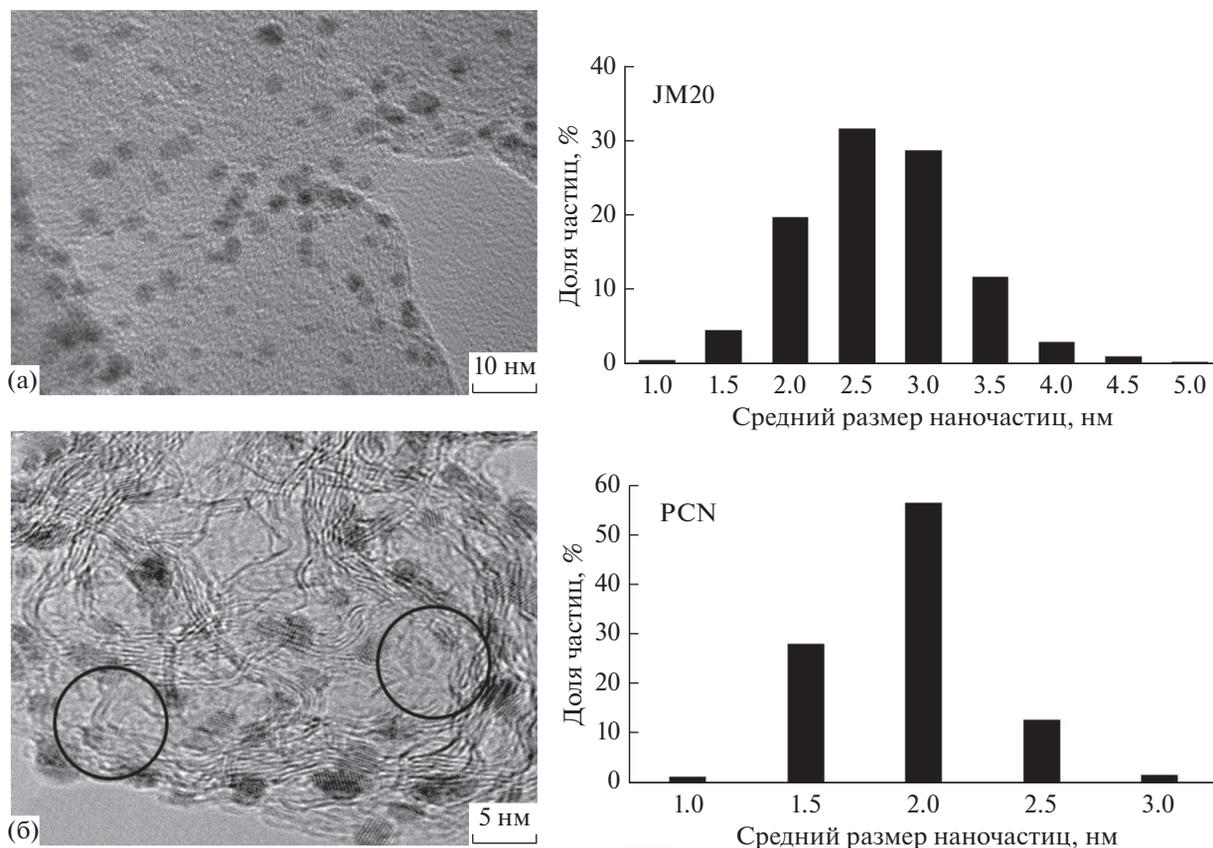


Рис. 2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов JM20 (а), PCN (б). Справа – гистограммы распределения наночастиц по размерам в соответствующих материалах.

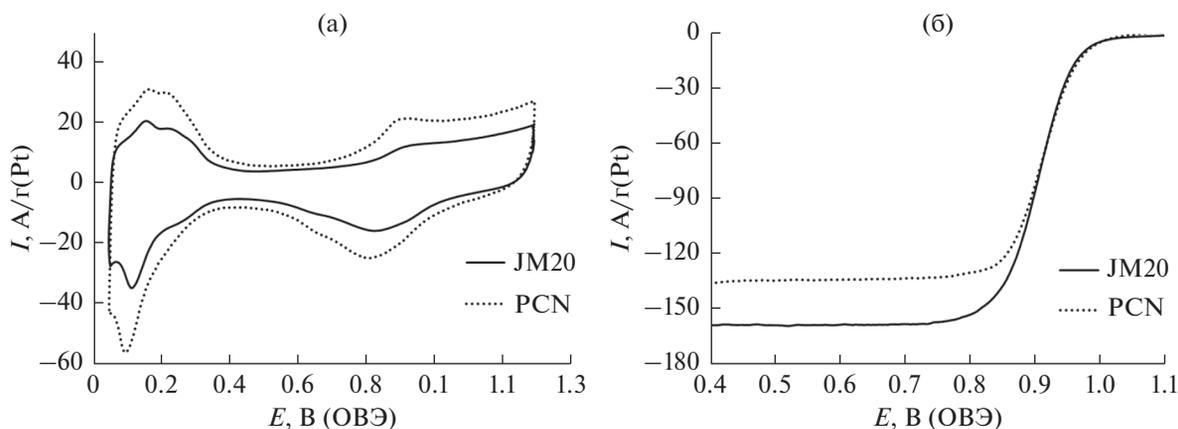


Рис. 3. ЦВА электрокатализаторов в атмосфере Ag (а), неподвижный электрод; вольтамперограммы электрокатализаторов в атмосфере O₂ (б) при скорости вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Электролит – 0.1 М HClO₄, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

на существованием дополнительных проблем при диффузии кислорода в пористом слое катализатора PCN, обусловленных его пониженной гидрофильностью. Тем не менее, масс-активность (I_k , А/г(Pt)) электрокатализатора PCN в

РВК оказалась заметно выше, чем у коммерческого катализатора JM20 (табл. 2). Учитывая, что удельная активность катализаторов в РВК (I_k , А/см²(Pt)) различается незначительно (табл. 2), основной причиной, обуславливающей большую

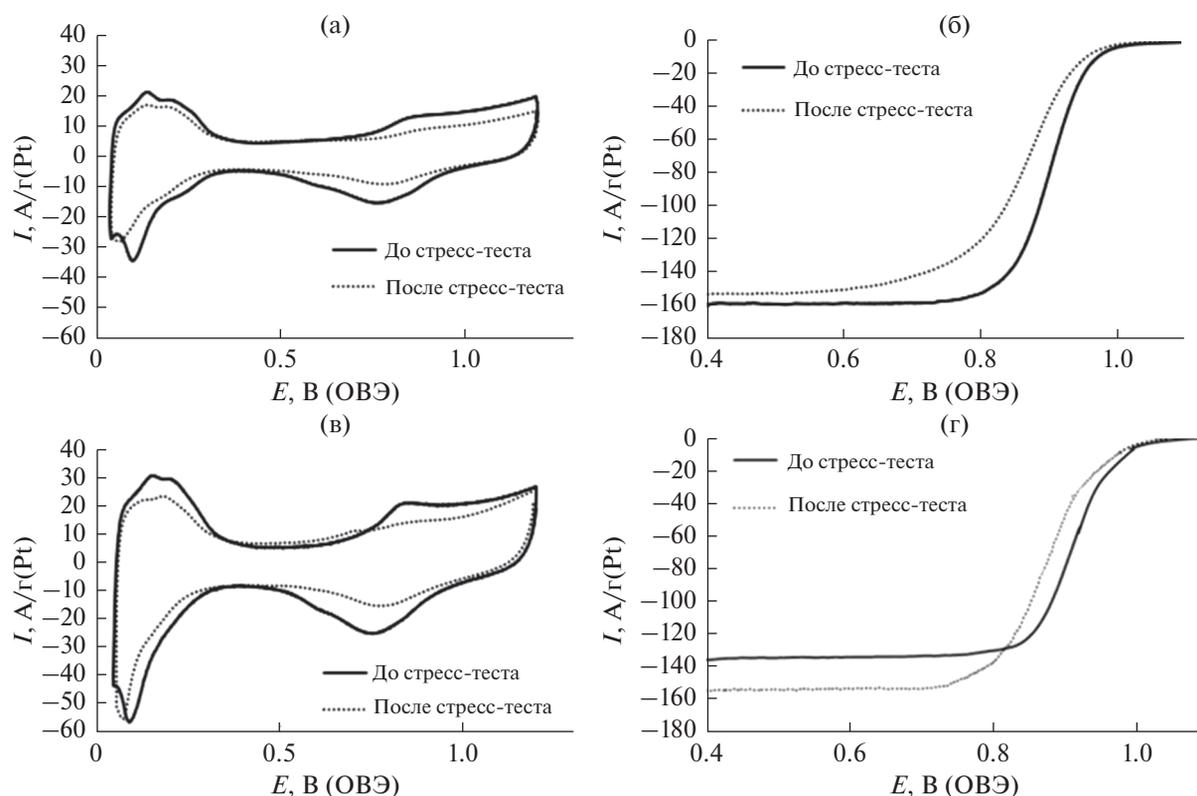


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы неподвижных электродов в атмосфере Ag (а, в) до и после стресс-теста. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода (б, г) до и после стресс-теста при скорости вращения диска 1600 об/мин. Катализаторы: (а, б) JM20; (в, г) PCN. Электролит – 0.1 М HClO₄. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с. Условия стресс-теста: 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В, 23°C.

масс-активность PCN, следует считать высокую ЭХАП, являющуюся следствием малого размера наночастиц платины в этом материале.

Оценку долговечности катализаторов проводили методом многократного вольтамперометрического циклирования в “мягком” и “жестком” режимах, соответственно, в диапазонах потенциалов 0.6–1.0 В (5000 циклов) и 0.6–1.4 В (1000 циклов). Согласно литературным данным, результаты стресс-теста в “мягком” режиме в большей степени связаны с процессами растворения–переосаждения платины, агрегацией ее наночастиц, а природа углеродной подложки играет второстепенную роль [18, 33, 34]. В “жестком” режиме стресс-теста возрастает роль устойчивости к деградации самого носителя [34]. По завершению стресс-тестирования стабильность оценивали по изменению ЭХАП и масс-активности катализаторов в РВК. На рис. 4 и 5 изображены ЦВА катализаторов в атмосфере аргона и вольтамперограммы электровосстановления кислорода на катализаторах PCN и JM20 до и после соответствующих стресс-тестов.

Стресс-тестирование катализаторов в “мягком” режиме вызвало снижение токов в водородной и, в большей степени, в кислородной обла-

стях ЦВА (рис. 4а, 4в). Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на электродах после стресс-теста смещены в область меньших потенциалов (рис. 4б, 4г), что свидетельствует об уменьшении скорости РВК. Отметим, что на катализаторе PCN после стресс-теста возрастает значение предельного диффузионного тока восстановления кислорода, что может быть связано с разработкой (повышением гидрофильности) пористого каталитического слоя, нанесенного на вращающийся электрод.

Стресс-тестирование катализаторов в “жестком” режиме приводит к значительному уменьшению токов как в водородной, так и в кислородной областях ЦВА (рис. 5а, 5в). При этом в процессе циклирования не наблюдается уширение двойнослойной области ЦВА, что является косвенным свидетельством устойчивости носителей к процессам окисления [18, 35]. Вольтамперограммы РВК также смещаются в область меньших значений потенциалов (рис. 5б, 5г). После 1000 циклов “жесткого” стресс-теста на обоих катализаторах происходит более существенное падение ЭХАП и масс-активности в РВК, чем после 5000 циклов стресс-теста в “мягком” режиме (рис. 6). В “жестком” режиме ЭХАП меняется от

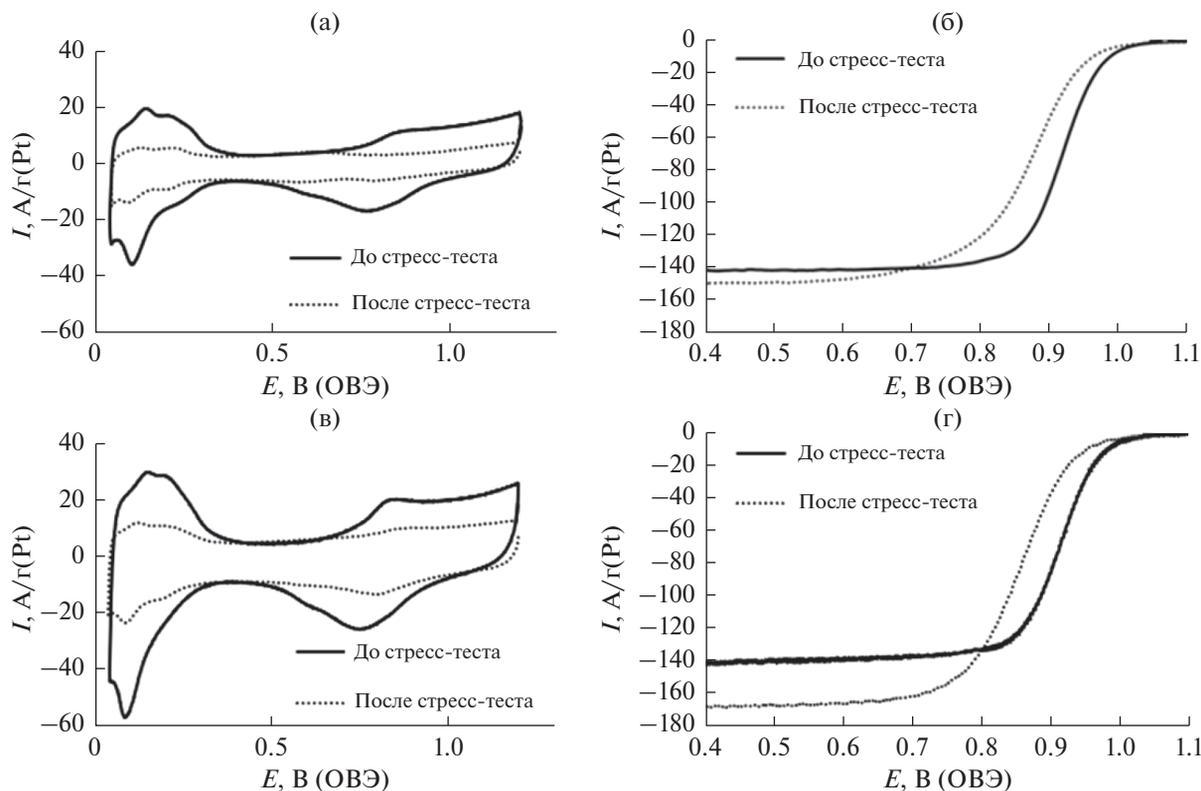


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы неподвижных электродов в атмосфере Ag (а, в) до и после стресс-теста. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода (б, г) до и после стресс-теста при скорости вращения диска 1600 об/мин. Катализаторы: (а, б) JM20; (в, г) PCN. Электролит – 0.1 М HClO₄. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с. Условия стресс-теста: 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В, 23°C.

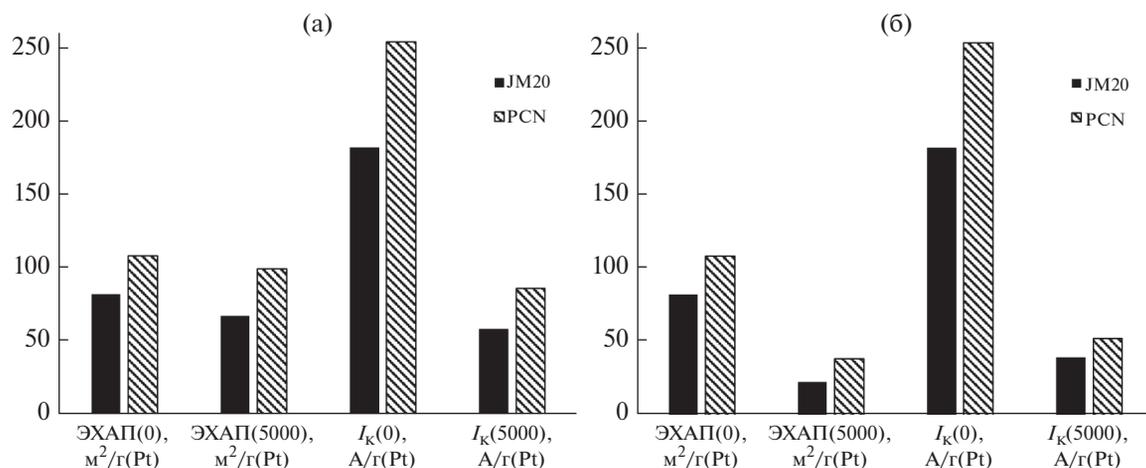


Рис. 6. Параметры, характеризующие электрохимическое поведения Pt/C-катализаторов до и после завершения стресс-тестирования в “мягком” (а) и “жестком” (б) режимах. Дополнительные пояснения смотрите в тексте.

110 до 40 м²/г(Pt) для PCN и от 84 до 22 м²/г(Pt) для коммерческого катализатора JM20, что составляет 36 и 26% соответственно. Масс-активность катализаторов после стресс-теста снижается в 4.7 и в 4.5 раз, соответственно, для PCN и

JM20 (рис. 6б). При этом по абсолютному значению масс-активности PCN остается выше, чем у JM20 (рис. 6б).

Сравнение поведения катализаторов в ходе стресс-тестирования в разных режимах позволяет

сделать вывод о более высокой стабильности образца PCN по сравнению с JM20. По-видимому, допирование углерода азотом упрочняет адгезию НЧ платины к носителю, что замедляет растворение платины, затрудняет отрыв или перемещение НЧ по поверхности носителя и тем самым препятствует их агрегации в процессе стресс-теста. Еще одним фактором, приводящим к увеличению стабильности данного образца может быть изначально большая степень графитизации носителя, возникшая при высокотемпературной обработки углеродного материала. Это, в свою очередь, привело к уменьшению количества поверхностных кислородсодержащих групп, которые первыми подвергаются окислению при тестировании катализаторов в широком диапазоне потенциалов и вносят вклад в деградацию материала в целом.

ВЫВОДЫ

Методом жидкофазного синтеза с использованием допированного азотом углеродного носителя получен платиновый катализатор PCN с массовой долей платины 22 мас. % и средним размером НЧ платины 1.9 нм. Электронное взаимодействие интеркалированных атомов азота с атомами углерода и нанесенными НЧ платины обуславливает смещение характерных отражений углерода и платины на рентгеновских дифрактограммах этого материала в сторону больших и меньших значений углов 2θ , соответственно. По положению отражений платины 111 на рентгенограмме установлено, что постоянная кристаллической решетки платины составляет 0.3968 Å в наночастицах PCN, в то время как для наночастиц в коммерческом Pt/C-катализаторе JM20 она равна 0.3920 Å.

ЭХАП электрокатализатора PCN и его масс-активность в РВК оказались выше, чем у коммерческого аналога JM20. Причиной установленных различий является в первую очередь маленький размер НЧ платины в PCN и высокая равномерность их пространственного распределения. Высокая ЭХАП обуславливает высокую масс-активность катализаторов PCN и JM20 близки (совпадают в пределах ошибки определения).

Устойчивость катализаторов к деградации оценивали в двух режимах вольтамперометрического стресс-тестирования. Несмотря на меньший размер наночастиц платины, катализатор PCN продемонстрировал более высокую стабильность в обоих стресс-тестах. По завершению испытаний он сохранял более высокую ЭХАП и масс-активность в РВК по сравнению с JM20.

Мы полагаем, что высокая стойкость образца PCN к деградации может быть обусловлена соче-

танием оптимальной морфологии (равномерности пространственного распределения наночастиц Pt и характера их размещения в порах) и позитивного влияния атомов азота, внедренных в углерод, на прочность адгезии наночастиц платины к носителю.

Платиновый катализатор PCN, синтезированный на основе допированного азотом углеродного носителя, представляет несомненный интерес для испытания в МЭБах водородо-воздушных ТЭ. Мы полагаем, что допированный азотом углеродный материал CN может оказаться перспективным и для получения двухкомпонентных платино-металлических электрокатализаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м. н. с. А.Ю. Никулину, м. н. с. Н.В. Мальцевой, к. х. н., ведущему научному сотруднику Н.Ю. Табачковой, к. х. н., ведущему инженеру В.А. Волочаеву за полезные советы и замечания по работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90135.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, H., Hwang, S., Wang, M., Feng, Z., Karakalos, S., Luo, L., Qiao, Z., Xie, X., Wang, Ch., Su, D., Shao, Yu., and Wu, G., Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 40, no. 139, p. 14143. <https://doi.org/10.1021/JACS.7B06514>
- Zheng, X., Wu, J., Cao, X., Abbott, J., Jin, C., Wang, H., Strasser, P., Yang, R., Chen, X., and Wu, G., N-, P-, and S-doped Graphene-like Carbon Catalysts Derived from Onium Salts with Enhanced Oxygen Chemisorption for Zn-air Battery Cathodes, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.09.054>
- Moriau, L.J., Hrnjic, A., Pavlisic, A., Kamsek, A.R., Petek, U., Ruiz-Zepeda, F., Sala, M., Pavko, L., Selih, V.S., Bele, M., Jovanovic, P., Gatalo, M., and Hodnik, N., Resolving the nanoparticles structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts, *iScience*, 2021, vol. 24, no. 2, 102102. <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2021.102102>
- Maillard, F., Simonov, P.A., and Savinova, E.R., *Carbon Materials as Supports for Fuel Cell Electrocatalysts*,

- Carbon Materials for Catalysis*, 2008, p. 429.
<https://doi.org/10.1002/9780470403709.CH12>
5. Bentele, D., Aylar, K., Olsen, K., Klemm, E., and Eberhardt, S.H., PEMFC Anode Durability: Innovative Characterization Methods and Further Insights on OER Based Reversal Tolerance, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 2, p. 024515.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABE50B>
 6. Stevens, D.A. and Dahn, J.R., Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 179.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.09.004>
 7. Reiser, C.A., Bregoli, L., Patterson, T.W., Yi, J.S., Yang, J.D., Perry, M.L., and Jarvi, T.D., A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. A273.
<https://doi.org/10.1149/1.1896466>
 8. Lee, G., Choi, H., and Tak, Y., In situ durability of various carbon supports against carbon corrosion during fuel starvation in a PEM fuel cell cathode, *Nanotech.*, 2018, vol. 30, no. 8, p. 085402.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf48c>
 9. Du, Y., Shen, Y.B., Zhan, Y.L., Ning, F.D., Yan, L.M., and Zhou, X.C., Highly active iridium catalyst for hydrogen production from formic acid, *Chinese Chem. Lett.*, 2017, vol. 28, p. 1746.
<https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2017.05.018>
 10. Castanheira, L., Silva, W.O., Lima, F.H.B., Crisci, A., Dubau, L., and Maillard, F., Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere, *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, p. 2184.
<https://doi.org/10.1021/CS501973>
 11. Chen, J., Hu, J., and Waldecker, J.R., A Comprehensive Model for Carbon Corrosion during Fuel Cell Start-Up, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 8, p. F878.
<https://doi.org/10.1149/2.0501508jes>
 12. Jia, F., Guo, L., and Liu, H., Dynamic characteristics of internal current during startups/shutdowns in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.*, 2019.
<https://doi.org/10.1002/ER.4537>
 13. Tang, H., Qi, Z., Ramani, M., and Elter, J., PEM Fuel Cell Cathode Carbon Corrosion due to the Formation of Air/Fuel Boundary at the Anode, *J. Power Sources*, 2008, vol. 158, p. 1306.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.059>
 14. Meyer, Q., Pivac, I., Barbir, F., and Zhao, C., Detection of oxygen starvation during carbon corrosion in proton exchange membrane fuel cells using low-frequency electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 2020, vol. 470, p. 228285.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228285>
 15. Messing, M. and Kjeang, E., Empirical modeling of cathode electrode durability in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, 2020, vol. 451, p. 227750.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.227750>
 16. Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Belenov, S.V., Menshikov, V.S., Tabachkova, N.Y., Safronenko, O.I., and Moguchikh, E.A., Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018, vol. 43, p. 3676.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.143>
 17. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Alekseenko, A.A., Lin, R., Tabachkova, N.Y., and Safronenko, O.I., Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts, *Electrocatalysis*, 2018, vol. 9, p. 550.
<https://doi.org/10.1007/s12678-017-0451-1>
 18. Yano, H., Watanabe, M., Iiyama, A., and Uchida, H., Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells, *Nano Energy*, 2016, vol. 29, p. 323.
<https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.02.016>
 19. Polymeros, G., Baldizzone, C., Geiger, S., Grote, J.P., Knossalla, J., Mezzavilla, S., Keeley, G.P., Cherevko, S., Zeradjanin, A.R., Schüth, F., and Mayrhofer, K.J.J., High temperature stability study of carbon supported high surface area catalysts – expanding the boundaries of exsitu diagnostics, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 744.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.06.105>
 20. Wanga, S., Wanga, H., Huang, Ch., Ye, P., Luo, X., Ning, J., Zhong, Y., and Hu, Y., Trifunctional electrocatalyst of N-doped graphitic carbon nanosheets encapsulated with CoFe alloy nanocrystals: The key roles of bimetal components and high-content graphitic-N, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 298, p. 120512.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120512>
 21. Cheng, J., Li, Yu., Huang, X., Wang, Q., Mei, A., and Kang, P., Shen Highly stable electrocatalysts supported on nitrogen-self-doped three-dimensional graphene like networks with hierarchical porous structures, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1492.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05552G>
 22. Wang, W., Jia, Q., Mukerjee, S., and Chen, S., Recent insights into the oxygen-reduction electrocatalysis of Fe/N/C materials, *ACS Catal.*, 2019, vol. 9, p. 10126.
<https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B02583>
 23. 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.
<https://doi.org/10.1039/C0JM00467G>
 24. Mardle, P., Ji, X., Wu, J., Guan, S., Dong, H., and Du, S., Thin film electrodes from Pt nanorods supported on aligned N-CNTs for proton exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2020, vol. 260, p. 118031.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118031>
 25. Hu, Y., Jensen, J.O., Zhang, W., Cleemann, L.N., Xing, W., Bjerrum, N.J., and Li, Q., Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 3675.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.201400358>
 26. Wang, H., Ye, W., Yang, Y., Zhong, Y., and Hu, Y., Zn-ion hybrid supercapacitors: achievements, challenges and future perspectives, *Nano Energy*, 2021, vol. 85, p. 105942.
<https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2021.105942>
 27. Golovin, V.A., Maltseva, N.V., Gribov, E.N., and Okunev, A.G., New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells. International, *Int. J. Hydrog.*

- Energy*, 2017, vol. 42, p. 11159.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.117>
28. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.*, 1978, vol. 11, no. 102.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
29. Van der Vliet, D., Strmcnik, D.S., Wang, C., Stamenkovic, V.R., Markovic, N.M., and Koper, M.T.M., On the importance of correcting for the uncompensated Ohmic resistance in model experiments of the Oxygen Reduction Reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 647, p. 29.
<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2010.05.016>
30. Shinozaki, K., Zack, J.W., Pylypenko, S., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique: II. Influence of ink formulation, catalyst layer uniformity and thickness, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F1384.
<https://doi.org/10.1149/2.0551512JES>
31. Pavlets, A., Alekseenko, A., Menshchikov, V., Belenov, S., Volochaev, V., Pankov, I., Safronenko, O., and Guterma, V., Influence of electrochemical pretreatment conditions of PtCu/C alloy electrocatalyst on its activity, *Nanomat.*, 2021, vol. 6, p. 1499.
<https://doi.org/10.3390/NANO11061499>
32. Leontyev, I.N., Kuriganova, A.B., Leontyev, N.G., Hennes, L., Rakhmatullin, A., Smirnova, N.V., and Dmitriev, V., Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: X-ray diffraction analysis and theoretical considerations, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 68, p. 35959.
<https://doi.org/10.1039/C4RA04809A>
33. Riese, A., Banham, D., Ye, S., and Sun, X., Accelerated stress testing by rotating disk electrode for carbon corrosion in fuel cell catalyst supports, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F783.
<https://doi.org/10.1149/2.0911507JES>
34. Testing Wang, C., Ricketts, M., Soleymani, A.P., Janovic, J., Waldecker, J., and Chen, J., Effect of Carbon Support Characteristics on Fuel Cell Durability in Accelerated Stress *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 044507.
<https://doi.org/10.1149/2.0911507JES>
35. Forouzandeh, F., Li, X., Banham, D.W., Feng, F., Ye, S., Birss, V., Understanding the Corrosion Resistance of Meso- and Micro-Porous Carbons for Application in PEM Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F3230.
<https://doi.org/10.1149/2.0261806JES>

УДК 544.478+544.6+621.352.6

ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНОЙ КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОДОВ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2022 г. Н. В. Глебова^а, *, А. О. Краснова^а, А. А. Нечитайлов^а, А. А. Томасов^а, Н. К. Зеленина^а^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: glebova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 15.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Исследована динамика площади поверхности платиноуглеродного материала электродов водородного топливного элемента в присутствии структурно-модифицирующих углеродных нанотрубок при длительном электрохимическом воздействии. Методами потенциодинамических кривых изучены особенности изменения площади поверхности наночастиц платины по десорбции водорода в водородной области и ток заряжения двойного электрического слоя в двойнослойной области потенциалов. Приводятся результаты, полученные отдельно для электродов на катодной и анодной стороне.

Ключевые слова: деградация поверхности, площадь платины, углеродные нанотрубки, топливные элементы

DOI: 10.31857/S042485702205005X

ВВЕДЕНИЕ

Возможности массового внедрения источников электроэнергии на основе топливных элементов напрямую связывают с долговечностью работы [1–5]. Актуальность исследований в области механизмов деградации различных частей подобных электрохимических систем подтверждается наличием большого количества публикаций в этой области. Так в обзоре [2] подробно рассматриваются и анализируются критические режимы деградации основных компонентов топливных элементов, включая мембраны, слои катализатора, газодиффузионные слои и газораспределительные пластины, а также описываются возможные причины деградации.

Передовые экспериментальные методы исследования режимов деградации топливных элементов с протонпроводящей мембраной, описанные в литературе, включают испытания на долговечность в установившемся режиме и ускоренные стресс-тесты (AST), например в [6]. Продолжение работ в направлении исследования устойчивости топливных элементов к различным воздействиям обусловлено не только недостаточной разработанностью этой весьма обширной темы, но и появлением новых материалов и модификаций устройств [7–10]. Так, Министерство энергетики США (DOE) финансирует рабочую группу по

изучению проблем долговечности работы батарей топливных элементов с протонпроводящим электролитом. Обсуждение достигнутых результатов проводят дважды в год по направлениям: механизмы деградации, приемы увеличения долговечности работы, инструменты исследования [5].

Как показано в наших более ранних работах, использование длинных углеродных нанотрубок (УНТ) типа Таунит МД и островковой структуры Nafion в электродах водородного топливного элемента [9] позволило улучшить его технические характеристики [10, 11]. Выбор УНТ типа Таунит МД обусловлен высоким отношением длина/диаметр, относительно высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Эти параметры обеспечивают существенное увеличение эффективности катодного электрода, отвечающего за реакцию восстановления кислорода. При этом вопросы деградации электродного материала при длительном электрохимическом воздействии практически не изучены.

Электрохимически активная площадь поверхности электронпроводящей составляющей электрода (платины и углеродного материала) определяет такие ключевые характеристики электрода, как электрохимическая активность и свойства межфазной области. Уменьшение площади поверхности платиновых частиц (которая обычно

имеет место при деградации) приводит к увеличению активационных потерь на вольт-амперной характеристике (ВАХ) и соответствующему уменьшению плотности тока и мощности. Изменение соотношения площадей поверхности платины и углеродного материала влияет на необратимые потери на ВАХ за счет изменения смешанного потенциала. Кроме того, изменяется структура межфазной области, что сказывается на эффективности электродного процесса (степень использования платины, транспорт зарядов, диффузия вещества). Иначе говоря, имеет место влияние на резистивные и диффузионные потери ВАХ мембранно-электродного блока (МЭБ). Таким образом, площадь поверхности электродного материала и ее динамика являются важным (но не единственным) фактором, влияющим на все виды потерь МЭБ. В связи с этим знания об изменении поверхности электродной структуры в процессе электрохимического воздействия важны для оценки эффективности использования того или иного материала в работающих системах и понимания механизмов их деградации.

Целью данной работы является исследование динамики изменения электрохимически активной площади поверхности платиноуглеродной составляющей электрода, модифицированного углеродными нанотрубками, в процессе длительного электрохимического воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели изготовлены мембранно-электродные блоки с электродами, содержащими и не содержащими УНТ, проведено их состаривание посредством заданного электрохимического воздействия, исследована динамика площади поверхности наноструктурированной платины и углеродного материала.

Работа состоит из следующих последовательных стадий:

1. Изготовление мембранно-электродных блоков на основе протонпроводящей мембраны типа Nafion с электродами, содержащими наноразмерные частицы платины на углеродной саже типа Vulcan XC-72, протонпроводящий полимер типа Nafion, обеспечивающий протонную проводимость электродной структуры, и углеродные нанотрубки типа Таунит МД.

2. Состаривание МЭБ путем наложения циклически повторяющегося пилообразного напряжения.

3. Измерение площади электрохимически активной поверхности платины и углеродного материала в процессе состаривания.

Использованные материалы

В работе использовали следующие коммерческие продукты:

1. Е-ТЕК (40% Pt). Материал представляет собой наночастицы платины размером 2.8 нм, с удельной площадью поверхности 100 м²/г на углеродной саже типа Vulcan XC-72 [12] с удельной площадью поверхности около 250 м²/г [13–16] (Pt/C).

2. Раствор Nafion, продукт Ion Power Inc. DUPONT DE2020 – водно-пропанольный раствор Nafion концентрации 20%. Эквивалентная масса Nafion 1000 а. е. м., общая/доступная кислотная емкость в Н+ форме 1.03–1.12/>1.00 мг-экв./г.

3. Протонпроводящая мембрана МФ-4СК (производство ОАО “Пластполимер”) с эквивалентной массой 900–1300 а. е. м.

4. Многостенные углеродные нанотрубки типа Таунит МД производства ООО “НаноТехЦентр”, Тамбов [17]. УНТ имеют большую длину (≥20 мкм) при относительно небольшом внешнем диаметре (8–30 нм), удельную площадь поверхности ≥200 м²/г.

УНТ перед использованием подвергали химической очистке путем обработки в азотной кислоте, разбавленной водой в объемном отношении 1 : 1 при температуре 100°C в течение 10–15 мин, и последующей многократной промывкой водой. При этом сумма металлических примесей, по данным элементного и термогравиметрического анализов, после очистки составляла <1%.

Изготовление мембранно-электродных блоков

Мембранно-электродные блоки изготавливали путем нанесения дисперсии компонентов (Pt/C, Nafion, УНТ (при необходимости)) в водно-изо-пропанольной смеси на поверхность протонпроводящей мембраны через маску из нержавеющей стали с окном 1 × 1 см² при температуре 80–85°C. Загрузку материала контролировали гравиметрически после испарения жидкой фазы и охлаждения. На аноде и катоде использовались одинаковые по составу электроды.

Дисперсию для изготовления электродов МЭБ готовили путем механического смешивания и последующего тонкого диспергирования (40–100 ч) в ультразвуковой ванне точных навесок компонентов. Использовали рабочий раствор Nafion: разбавленный водно-изо-пропанольной смесью до 2% основного вещества коммерческий раствор Nafion. При этом в случае необходимости создания островковой структуры Nafion его рабочий раствор предварительно еще раз разбавляли водой в объемном отношении 1 : 1 для коагулирования.

Таблица 1. Состав образцов, использованных для исследования

Образец	Состав	G_{Pt} (на электродах: состариваемый/вспомогательный), мг/см ²
1	Е-ТЕК(40% Pt) + 30% УНТ Таунит МД + 40% коаг. Nafion	0.12/0.07
2	Е-ТЕК(40%Pt) + 20% Nafion	0.25/0.07
3	Е-ТЕК(40%Pt) + 20% Nafion	0.11/0.26

После изготовления МЭБ протонировали в 0.5 М растворе серной кислоты в течение 15 мин при температуре 70–80°C и промывали водой.

Методика состаривания

Исследования МЭБ проводили в коммерческой электрохимической ячейке типа FC-05-02, ElectroChem, Inc. с графитовыми токосъемными пластинами [18]. Использовали двухэлектродный метод. В качестве газораспределительной среды использовали углеродную бумагу типа Toray060. Перед состариванием МЭБ активировали как описано в [19]. ВАХ регистрировали с использованием потенциостата Р-150 (производство ООО “Эллинс”, Черногловка).

При выборе типа электрохимического воздействия на МЭБ руководствовались методикой ускоренного состаривания, предложенной DOE [6]. В ее основе лежит воздействие на электрод пилообразного потенциала, изменяющегося в диапазоне 0.6–1 В со скоростью 50 мВ/с. При этом МЭБ помещают в среду влажных (относительная влажность ~100%) газов H₂/N₂, и положительный потенциал прикладывают к азотной стороне МЭБ. В дальнейшем будем называть этот электрод основным. Эта методика применяется для наиболее жесткого воздействия при испытании электрокатализатора, используемого для автомобильных двигателей.

Измерение площади электрохимически активной поверхности платины

Площадь электрохимически активной поверхности платины измеряли по десорбции водорода в водородной области циклической вольтамперограммы МЭБ [20]. Рабочий (измеряемый) электрод помещали в среду влажного азота, продуваемого через электродную область. Вспомогательный (противоположный) электрод помещали в среду влажного водорода. Площадь поверхности платины (S_{Pt}) вычисляли исходя из заряда, пошедшего на десорбцию водорода в интервале потенциалов E_1-E_2 и переносимого током I через электрическую цепь. При этом отсекали ток заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) путем экстраполяции прямой параллельно оси потенциалов в водородную область. Полученный

заряд, пошедший на десорбцию водорода, делили на коэффициент, соответствующий заряду водорода, десорбированному с единицы площади поверхности платины (210 мкКл/см²).

Поскольку при малых и больших скоростях поляризации возможны потери заряда, вызванные посторонними реакциями (малые скорости) и недостаточной полнотой обработки поверхности платины (большие скорости), циклические вольтамперограммы регистрировали при разных скоростях поляризации в диапазоне 5–200 мВ/с. Для вычислений выбирали скорость поляризации из диапазона с максимальными значениями площади поверхности платины (50 мВ/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные об исследованных образцах МЭБ.

На рис. 1 приведены ВАХ, полученные при состаривании МЭБ.

Общим для всех исследованных МЭБ является уменьшение плотности тока по мере электрохимического воздействия. Тем не менее, можно увидеть по крайней мере два различия, имеющие место для разных электродов. Первое заключается в различной скорости уменьшения плотности тока в процессе воздействия: для образца с УНТ (образец 1) плотность тока падает до конечного состояния уже при 3000 циклах, тогда как для двух других образцов это происходит при 5000 циклах. Второе отличие состоит в том, что для образца с УНТ плотность тока стабилизируется после 3000 циклов, для образцов же 2 и 3 падение плотности происходит на протяжении всего электрохимического воздействия. При этом для образца с УНТ стабилизация происходит на более высоком уровне: 5.1 против 3.5 мА/см² для образца 2.

На рис. 2 и 3 представлены циклические вольтамперограммы, полученные при измерении площади электрохимически активной поверхности платины.

Для разных сторон МЭБ (основной (рис. 2) и вспомогательный (рис. 3) электроды) наблюдается принципиально различная динамика циклических вольтамперограмм в процессе длительного электрохимического воздействия. Легко увидеть, что в случае основного электрода (рис. 2) цикли-

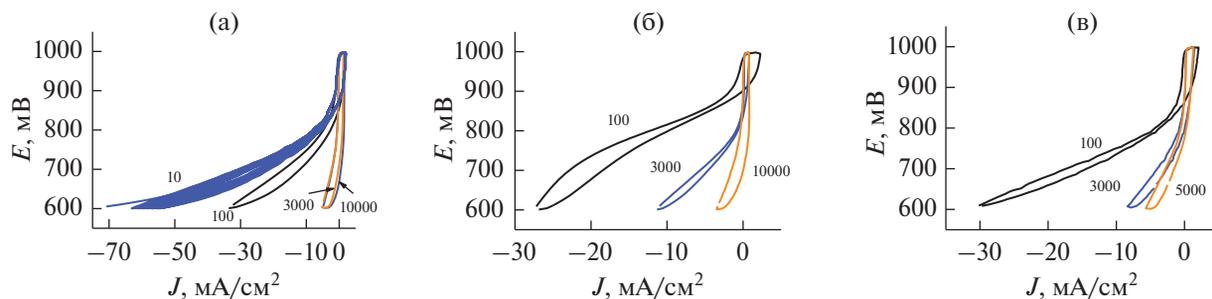


Рис. 1. Динамика вольт-амперных характеристик МЭБ с электродами различного состава в процессе электрохимического воздействия. Образцы: 1 (а), 2 (б), 3 (в). На кривых указано количество циклов состаривания. Система N_2/H_2 .

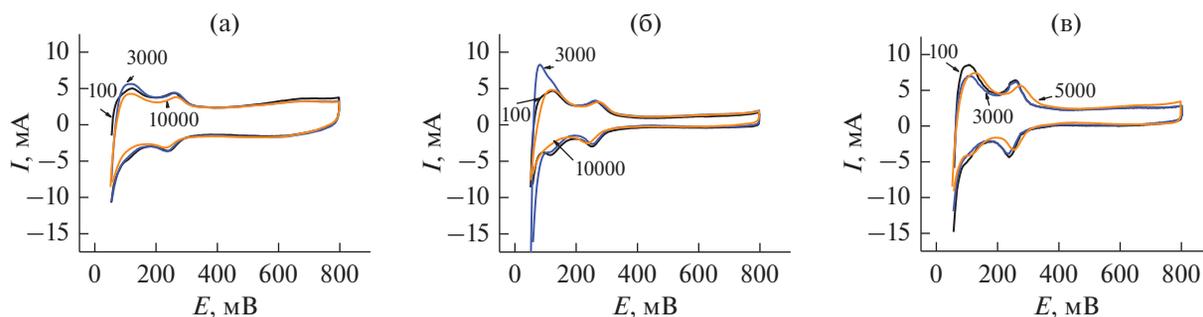


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы основного электрода МЭБ в среде влажных N_2/H_2 при атмосферном давлении и температуре $25^\circ C$, записанные в процессе состаривания. Образцы: 1 (а), 2 (б), 3 (в). На кривых указано количество циклов состаривания.

ческие вольтамперограммы в процессе состаривания меняются незначительно. Это относится и к форме циклических вольтамперограмм, и к положению пиков в водородной области (область потенциалов $\sim 50\text{--}350$ мВ), и к току заряжения ДЭС (область потенциалов $\sim 400\text{--}600$ мВ). Тогда как в случае вспомогательного электрода (рис. 3) картина принципиально иная. Площадь водородной области, ответственная за площадь электрохимически активной поверхности платины, по мере состаривания существенно уменьшается для

всех исследованных образцов. При этом можно заметить уменьшение обратимости водородного процесса. Это видно по смещению пиков адсорбции и десорбции водорода по мере состаривания в сторону направления поляризации. Третьим эффектом состаривания является увеличение поляризационной емкости электрода, что проявляется в увеличении тока заряжения ДЭС (область потенциалов $400\text{--}600$ мВ). Наиболее значимо это проявляется для образца с УНТ (образец 1).

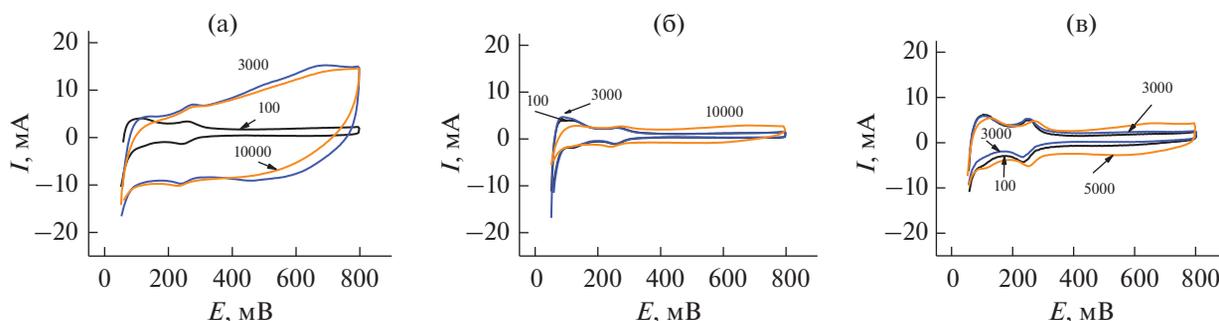


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы вспомогательного электрода МЭБ в среде влажных N_2/H_2 при атмосферном давлении и температуре $25^\circ C$, записанные в процессе состаривания. Образцы: 1 (а), 2 (б), 3 (в). На кривых указано количество циклов состаривания.

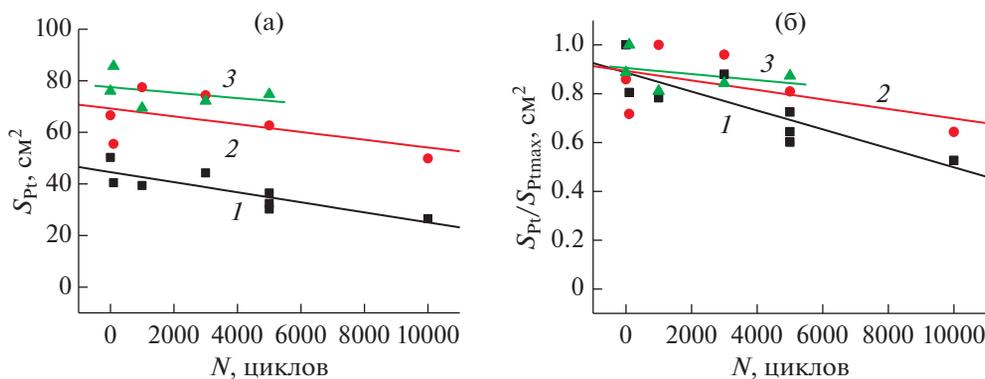


Рис. 4. Изменение площади электрохимически активной поверхности платины основного электрода в процессе длительного электрохимического воздействия: (а) абсолютные величины; (б) нормированные на наибольшее значение величины: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

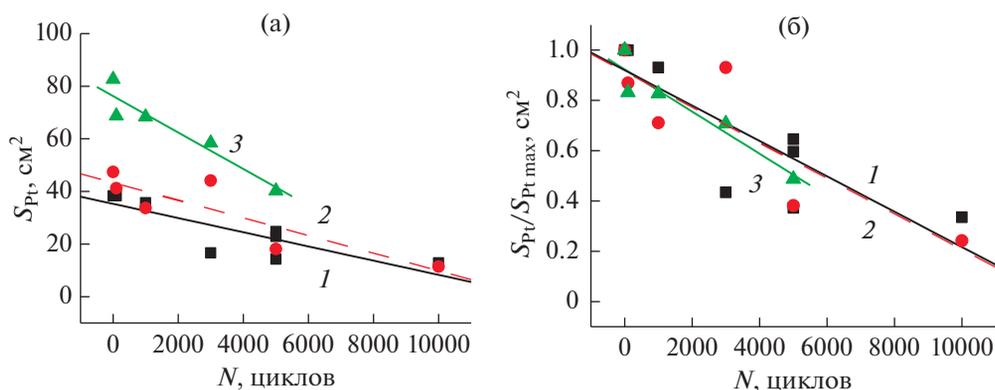


Рис. 5. Изменение площади электрохимически активной поверхности платины вспомогательного электрода в процессе длительного электрохимического воздействия: (а) абсолютные величины; (б) нормированные на наибольшее значение величины: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости площади электрохимически активной поверхности платины от времени электрохимического воздействия для основного и вспомогательного электродов МЭБ. Эти зависимости аппроксимируются прямой с отрицательным тангенсом угла наклона относительно оси времен, что свидетельствует о нулевом порядке реакции электрохимического растворения платины, лимитированным диффузией.

Линейное уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины во время электрохимического воздействия согласуется с другими работами, например [21]. Отметим, что для основного электрода уменьшение площади платины составило около 50%, тогда как в случае вспомогательного электрода падение площади платины в процессе состаривания было значительно существеннее и достигало 80%.

Наклон прямых $S_{Pt}(N)$ основного электрода (рис. 4) для различных электродов близок, т.е. прямые убыли площади электрохимически активной поверхности платины идут практически

параллельно друг другу. Присутствие УНТ заметно не сказывается на скорости уменьшения площади поверхности платины (образец 1), так же как и исходная загрузка платины (сравним образец 2 и образец 3). Из этого следует, что для сохранения высокой площади поверхности платины в течение заданного периода времени необходимо обеспечить высокую начальную ее загрузку.

Для вспомогательного электрода картина деградации несколько иная. Скорость уменьшения площади поверхности платины (наклон прямой) зависит от начального значения. Чем оно выше, тем больше скорость уменьшения площади поверхности платины. Вероятно, различие в закономерности изменения площади поверхности платины для основного и вспомогательного электродов связано с различными механизмами деградации.

На рис. 6 показаны экспериментальные зависимости плотности тока заряжения ДЭС, характеризующего площадь поверхности углеродного материала, от количества циклов в процессе элект-

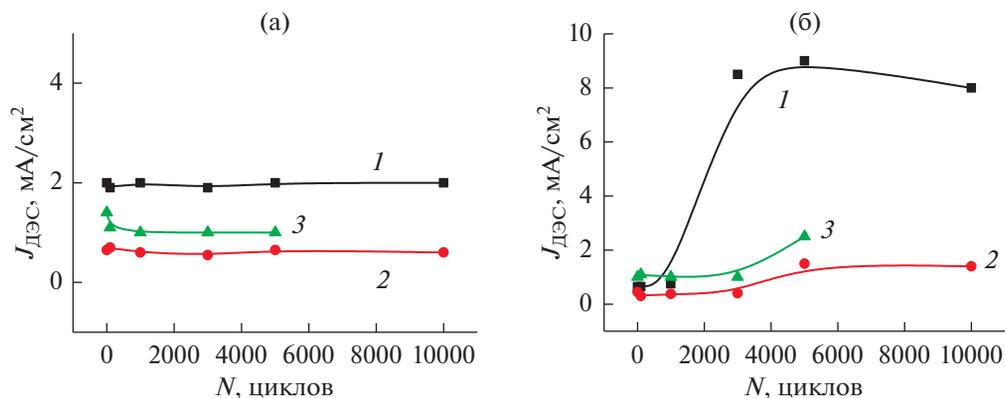


Рис. 6. Изменение тока заряжения двойного электрического слоя основного (а) и вспомогательного (б) электрода в процессе длительного электрохимического воздействия: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

трохимического воздействия. Отметим, что ток заряжения ДЭС включает в себя и ток заряжения поверхности платины, однако доля исходной поверхности платины для разных электродов находится в интервале 10–20% в зависимости от состава и не оказывает существенного влияния на результаты измерений.

Для основного электрода (рис. 6а) площадь поверхности практически не меняется на протяжении всего эксперимента. Площадь поверхности вспомогательного электрода (рис. 6б) в процессе электрохимического воздействия увеличивается до некоторого предела (зависимость с насыщением). При этом электрод с УНТ продемонстрировал наибольшее увеличение площади, почти на порядок.

Увеличение площади поверхности углеродного материала при электрохимическом воздействии может быть связано с изменением структуры графитоподобных материалов за счет электрохимического расширения. Многостенные УНТ в этом отношении имеют относительно большие возможности, поскольку состоят из множества слоев.

Отметим, что увеличение площади поверхности углеродного материала отрицательно сказывается на межфазной области (платина–Nafion–углеродный материал), обеспечивающей перенос протонов и электронов от поверхности платины. Увеличение поверхности углеродного материала способствует разобшению компонентов с возможным выпадением части платины из зоны электрохимического процесса. Это может быть одной из причин уменьшения площади электрохимически активной поверхности платины. Одним из косвенных показателей этого является сдвиг максимумов в водородной области на циклических вольтамперограммах вспомогательного электрода (см. выше, рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее существенное уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины наблюдается на противоположном поляризуемому электроде.

2. Уменьшение электрохимически активной поверхности платины сопровождается увеличением тока заряжения двойного электрического слоя (поляризационной емкости) и, соответственно, площади поверхности углеродного материала.

3. Скорость уменьшения поверхности платины рабочего электрода мало зависит от ее начального количества, т.е., большее содержание платины в электроде приводит к более длительной его работоспособности.

4. Присутствие длинных углеродных нанотрубок не сказывается на скорости изменения площади электрохимически активной поверхности платины, однако вызывает сильное, почти на порядок, увеличение площади поверхности углеродного материала на вспомогательном электроде.

5. Полученные закономерности позволяют прогнозировать длительность работы электродов и управлять ею путем изменения загрузки платины.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruijn, A. de Frank and Janssen, G.J.M., *PEM Fuel Cell Materials: Costs, Performance and Durability, in Encyclopedia of Sustainability*, Meyers, R.A., Eds, N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013, p. 249. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5785-5_9
2. Zhao, J. and Li, X., A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applica-

- tions: Degradation modes and experimental techniques, *Energy Conversion and Management*, 2019, vol. 199, p. 112022.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112022>
3. Garcia-Sanchez, D., Morawietz, T., Gama da Rocha, P., Hiesgen, R., Gazdzicki, P., and Friedrich, K.A., Local impact of load cycling on degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Appl. Energy*, 2020, vol. 259, p. 114210.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114210>
 4. Pinar, F.J., Rastedt, M., Pilinski, N., and Wagner, P., Effect of idling temperature on high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell degradation under simulated start/stop cycling conditions, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, vol. 41(42), p. 19463.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.091>
 5. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/durability-working-group>.
 6. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fc-to_dwg_usdrive_fctt_accelerated_stress_tests_jan2013.pdf.
 7. Нечитайлов, А.А., Глебова, Н.В. Исследование стабильности нанокompозита платинированной углеродной сажи и углеродных нанотрубок как электрокатализатора топливных элементов. *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13. С. 192. [Nechitailov, A.A. and Glebova, N.V., Investigation of the stability of the nanocomposite of platinumized carbon black and carbon nanotubes as an electrocatalyst for fuel cells, *Electrochimicheskaya energetika* (in Russian), 2013, vol. 13, p. 192.]
 8. Menshchikov, V., Alekseenko, A., Guterman, V., Nechitailov, A., Glebova, N., Tomasov, A., Spiridonova, O., Belenov, S., Zelenina, N., and Safronenko, O., Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in PEM FC, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10(4), p. 742.
<https://doi.org/10.3390/nano10040742>
 9. Краснова, А.О., Глебова, Н.В., Нечитайлов, А.А. Технология и структурные характеристики электродного материала системы Pt/C–Таунит–МД–Nafion. *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. С. 756. [Krasnova, A.O., Glebova, N.V., and Nechitailov, A.A., Technology and structural characteristics of electrode material in the Pt/C–Taunite-MD–Nafion system, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89(6), p. 916.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427216060112>
 10. Glebova, N.V., Nechitailov, A.A., and Krasnova, A.O., Electrode material containing carbon nanotubes and its kinetic characteristics of oxygen electroreduction, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2020, vol. 134, p. 599.
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01866-w>
 11. Глебова, Н.В., Нечитайлов, А.А., Краснова, А.О., Томасов, А.А., Зеленина, Н.К. Композитный катод водородного топливного элемента с высокой эффективностью преобразования энергии. *Журн. техн. физики*. 2019. Т. 89. С. 1978. [Glebova, N.V., Nechitailov, A.A., Krasnova, A.O., Tomasov, A.A., and Zelenina, N.K., Composite cathode of a hydrogen fuel cell with a high energy conversion factor, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, p. 1879.]
<https://doi.org/10.1134/S1063784219120077>
 12. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/vulcan-хс72-spec-sheet.pdf>.
 13. Uchida, M., Aoyama, Y., Tanabe, M., Yanagihara, N., Eda, N., and Ohta A., Influences of both carbon supports and heat-treatment of supported catalyst on electrochemical oxidation of methanol, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 2572.
<https://doi.org/10.1149/1.2050055>
 14. McBreen, J., Olender, H., Srinivasan, S., and Kordeesch, K., Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation, *J. Appl. Electrochem.*, 1981, vol. 11, p. 787.
<https://doi.org/10.1007/BF00615184>
 15. Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Summchen, L., and Roy, C., Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry, *Carbon*, 2001, vol. 39, p. 1147.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00239-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00239-6)
 16. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, vol. 88, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>
 17. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>.
 18. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <http://fuelcell.com/product/fc-05-02/>.
 19. Нечитайлов, А.А., Глебова, Н.В., Томасов, А.А., Краснова, А.О., Зеленина, Н.К. Исследование неоднородности электрохимического электрода со смешанной проводимостью. *Журн. техн. физики*. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 893. [Nechitailov, A.A., Glebova, N.V., Tomasov, A.A., Krasnova, A.O., and Zelenina, N.K., Study of the heterogeneity of a mixed-conducting electrochemical electrode, *Technical Physics*, 2019, vol.64, no.6, p. 899.]
<https://doi.org/10.1134/S1063784219060136>
 20. Zhang, J., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Vancouver, Springer, 2008. p. 499.
<https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>
 21. Mathias, M.F., Makharia, R., Gasteiger, H.A., Conley, J.J., Fuller, T.J., Gittleman, C.J., Kocha, S.S., Miller, D.P., Mittelsteadt, C.K., Xie, T., Yan, S.G., and Yu, P.T., Two Fuel Cells in Every Garage?, *Electrochem. Soc. Interface*, 2005, vol. 14(3), p. 24.

УДК 544.653.2/.3

КОМПАКТЫ ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА: УСКОРЕНИЕ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПУТЕМ ПЛАЗМЕННОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2022 г. А. Г. Кривенко^{а, *}, Р. А. Манжос^а, В. К. Кочергин^а, А. С. Коткин^а, Ю. В. Плесков^б, М. Д. Кротова^б, Е. А. Екимов^с

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

^сИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, 142190 Россия

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

Поступила в редакцию 08.10.2021 г.

После доработки 12.11.2021 г.

Принята к публикации 26.11.2021 г.

Образцы алмазных компактов получали термобарической обработкой смесей графита и карбида бора в области термодинамической стабильности алмаза (при давлении 8–9 ГПа и температурах ~2500 К). Поверхность легированного бором алмазного электрода-компакта модифицировали путем воздействия катодной, анодной и катодно-анодной электролизной плазмы, образующейся при подаче импульсов напряжения амплитудой до 300 В в водном растворе Na₂SO₄. Методом вращающегося дискового электрода установлено, что одна только обработка катодно-анодной плазмой приводит к незначительному каталитическому эффекту по отношению к реакции восстановления кислорода. Однако после катодного восстановления обработанного таким образом электрода он приобретает существенную электрокаталитическую активность, заключающуюся в преимущественном протекании восстановления O₂ до H₂O по четырехэлектронному механизму. В то же время катодная обработка модифицированных плазмой электродов не оказывает заметного влияния на константы скорости переноса электрона в окислительно-восстановительной системе [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}, но приводит к заметному ее увеличению в системе [Fe(CN)₆]^{4-/3-}. Установлено, что наблюдаемый электрокаталитический эффект в реакции восстановления кислорода обусловлен образованием на поверхности легированного бором алмаза при комбинированном воздействии катодно-анодной плазмы и катодного потенциала хинонных групп, являющихся активными центрами для четырехэлектронного восстановления кислорода.

Ключевые слова: алмаз, компакт, реакция восстановления кислорода, электролитическая плазма, вращающийся дисковый электрод, окислительно-восстановительная реакция, [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}, [Fe(CN)₆]^{4-/3-}

DOI: 10.31857/S0424857022050073

ВВЕДЕНИЕ

Легированный бором алмаз (BDD) был введен в качестве электродного материала в электрохимическую практику в 1987 г. [1]. Последующий прогресс в разработке высокоэффективных методов получения легированных алмазов позволил создать новую область электрохимии – электрохимию алмазных электродов. Проводящий алмаз с уровнем легирования бором ~5 × 10²⁰ см⁻³ обладает рядом уникальных особенностей по сравнению с металлическими и другими углеродными электродами: широкое окно рабочих потенциалов (~3.2 В в водном растворе), низкий и стабильный емкостный ток, высокая устойчивость в кислой и щелочной среде при больших напряжениях

и плотностях тока, биосовместимость и т.д. (см., например, обзоры [2–4]). В настоящее время ассортимент различных вариантов таких материалов весьма обширен и включает алмазные пленки и алмазные нанонити, пористые алмазы, алмазную пену, легированные и нелегированные детонационные наноалмазы. Недавно к ним были добавлены высоколегированные бором электродные материалы нового сорта, так называемые алмазные компакты, представляющие из себя таблетки поликристаллического алмаза, получаемые путем термобарического превращения графита в алмаз при высоких давлениях и температурах [5]. При этом бор вводится в компакт в ходе синтеза путем его добавки в шихту; атомы бора в решетке алмаза являются акцепторами электро-

нов и обеспечивают проводимость *p*-типа. Приведенные выше уникальные характеристики и разнообразие номенклатуры обусловили широкое использование алмазных электродных материалов в таких областях, как электрокаталитическая деградация загрязняющих веществ, суперконденсаторы, электроанализ, биоэлектрохимия, электросинтез. Что касается электрокаталитических применений, то, по общепринятому мнению, sp^3 -гибридизация углерода не обладает электрохимической активностью по отношению к необратимым реакциям, сопровождающимся внутрисферным переносом электронов. По этой причине и с учетом высокой электрохимической стабильности BDD в многочисленных публикациях, посвященных электрокатализу реакций выделения кислорода и водорода, окисления метанола и т.д., чаще всего его используют в качестве высокостабильной подложки для нанесения мелкодисперсных металлических или металлоксидных катализаторов (см., например, [6–9]). Например, для реакций окисления метанола и восстановления кислорода каталитическая активность и стабильность BDD-электрода, декорированного PtNi-структурой типа core/shell, оказалась выше, чем для BDD, декорированного мелкодисперсной Pt [10]. В то же время имеется и достаточно много работ по исследованию каталитической активности собственно легированных алмазных электродов, не содержащих на поверхности нанесенных металлов и/или их оксидов. В частности, более высокая электрокаталитическая активность компактов, содержащих ≤ 0.1 ат. % Co и Ni по сравнению с аналогичными электродами без металлических примесей была отмечена в [10, 11]. В работе [12] были продемонстрированы высокие электрокаталитические характеристики восстановления CO_2 до этанола на наноалмазе, легированном бором и азотом. Что касается исследования реакции восстановления кислорода на BDD-электродах, то таких работ немного. Работы [13–15] содержат только упоминания об отсутствии тока реакции восстановления кислорода после очистки поверхности алмазного электрода от графитовых примесей. В работе [16] было показано наличие симбатной корреляции между относительным количеством примеси “неалмазного” углерода sp^2 -гибридизации, определяемой по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, и перенапряжением реакции восстановления кислорода. Чем больше такого углерода на поверхности BDD, тем ниже перенапряжение восстановления кислорода и выше плотность тока. Авторы предположили, что поверхность алмаза демонстрирует замедленную кинетику электронного переноса в этой реакции из-за слабой адсорбции O_2 или интермедиата $\bullet O_2^-$, образующегося при переносе первого электрона. В работах

[17, 18] восстановление кислорода было исследовано в растворах 0.1 М КОН и 0.5 М H_2SO_4 с использованием линейной развертки потенциала на тонких пленках поликристаллического алмаза, легированного бором. Ток восстановления кислорода был зарегистрирован на циклических вольтамперограммах только в случае достижения потенциалов ~ 1.0 и ~ 1.7 В относительно Ag/AgCl-электрода сравнения на анодной границе циклирования для щелочных и кислых растворов, соответственно. Однако, протекание реакции восстановления кислорода на таких электродах оказалось сильно ингибированным – катодный пик тока наблюдался при потенциалах заметно отрицательнее аналогичных величин для электродов из стеклоуглерода и высокоориентированного пирографита. Дополнительно методом вращающегося дискового электрода было установлено, что при восстановлении кислорода происходит перенос только двух электронов, т.е. реакция завершается образованием H_2O_2 либо HO_2^- в кислых и щелочных растворах, соответственно. По предположению авторов, предварительная анодная обработка может окислить как sp^2 -углерод, так и графитоподобный углерод, имеющийся на алмазной поверхности или на границах зерен, и таким образом на поверхности электрода могут быть образованы кислородсодержащие функциональные группы, такие как хинонные, являющиеся активными центрами для реакции восстановления кислорода.

До настоящего времени BDD-электроды использовались главным образом для исследования анодных реакций, с тем чтобы в наибольшей степени использовать коррозионную стойкость алмаза, как электродного материала. В то же время катодные реакции на алмазных электродах исследованы сравнительно мало. В настоящей работе мы в некоторой степени восполняем этот пробел. Методами циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода исследовано влияние плазмоэлектрохимической модификации поверхности высоколегированного бором поликристаллического алмазного электрода-компакта на термодинамические и кинетические характеристики реакции восстановления кислорода и скорость электронного переноса ряда редокс-систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы (компакты) легированного бором поликристаллического алмаза в форме таблеток получали при высоких давлениях и температурах в результате превращения графита в алмаз в ростовой среде C–B. Исходными материалами для синтеза служили порошки аморфного бора (99.99%, Alfa Aesar) и графита марки МГОСЧ, (99.9999%). Эти порошкообразные реагенты смешивали в агато-

вой ступке в течение 15 мин, а затем помещали в графитовом тигле в нагреватель высокого давления [19]. Полная продолжительность термообработки под высоким давлением — около 10 с. После термообработки образцы охлаждали под давлением до комнатной температуры; температура при этом снижалась с 2500 до 700 К в течение 3–5 с. В результате синтеза получали образцы цилиндрической формы диаметром 3.4–4.0 мм и высотой ~2.0 мм; их торцы шлифовали. Графит и обогащенные бором фазы удаляли с поверхности образцов кипячением в HClO_4 и смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (3 : 1). По данным энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа, синтезированные образцы не содержали примесей металлов в концентрации выше 0.1 мас. % [20].

Таким образом, BDD-электрод для исследований представлял собой диск диаметром ~3.4 мм и толщиной ~2.0 мм, заподимеризованный в цилиндре из эпоксидной смолы. Содержание бора, по данным энергодисперсионного рентгено-спектрального микроанализа, составляло ~3 ат. %. Перед каждым экспериментом электрод полировали алмазным порошком (0.3 мкм) до зеркального блеска, после чего активировали в растворе 0.5 М H_2SO_4 с помощью поляризации при потенциале –1.8 В в течение 20 мин и затем при 3 В в течение 20 мин (электрохимическая активация I). Плазмозлектрохимическую обработку электрода проводили в двухэлектродной термостатируемой ячейке при перемешивании и охлаждении до 14°C (противоэлектрод — пластина графита ГР-280 площадью ~10 см²) путем наложения последовательности 5 пакетов чередующихся катодных и анодных импульсов напряжения амплитудой –150 и 300 В длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс в растворе 1 М Na_2SO_4 с частотой повторения 2 пакета в минуту. Экспериментальная установка и основные физические и химические процессы, протекающие при образовании электролизной плазмы, подробно описаны в работах [21, 22]. В ряде случаев после плазмозлектрохимической обработки электрода проводили дополнительную электрохимическую активацию в 0.5 М растворе H_2SO_4 при потенциале –1.8 В в течение 20 мин (электрохимическая активация II). Таким образом, обратимые и необратимые электродные реакции исследовали на BDD-электродах, поверхность которых была подготовлена тремя различными способами: 1) электрохимическая активация I — исходный BDD (и-BDD), 2) электрохимическая активация I и плазмозлектрохимическая обработка — BDD-электрод после обработки плазмой (пл-BDD) и 3) электрохимическая активация I и плазмозлектрохимическая обработка с последующей электрохимической активацией II — BDD-электрод после обработки плазмой и дополнительной активации (акт-BDD).

Электронно-микроскопические (SEM) микрофотографии образцов получали на электронном сканирующем микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с MgK_α -излучением (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало 4×10^{-8} Па. Исследуемая площадь составляла 300–700 мкм², глубина анализируемого слоя — 1–2 нм.

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала регистрировали в трехэлектродной ячейке с использованием установки с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) ВЭД-06 (Volta, Россия) и потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил диск из легированного бором алмаза диаметром ~3.4 мм, заподимеризованный в цилиндре из эпоксидной смолы; противоэлектродом — платиновая фольга размером 10 × 30 мм; электродом сравнения — Ag/AgCl-электрод (насыщ. KCl), относительно которого приведены все значения потенциала (E) в статье. Измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили в трехэлектродной кварцевой ячейке, фоновым электролитом во всех случаях был 0.1 М Na_2SO_4 . Концентрация $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, составляла 5 мМ. Вольт-амперные кривые, регистрируемые методом ВДЭ, снимали в 0.1 М водном растворе KOH, насыщенном воздухом или кислородом, при скорости развертки потенциала $v = 10$ мВ с⁻¹ и скорости вращения электрода 900–6400 об/мин. Число электронов n , участвующих в электродной реакции, определяли по этим кривым, используя уравнение Коутецкого–Левича [23]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad (1)$$

$$j_k = nFkc^0, \quad (2)$$

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c^0, \quad (3)$$

где j_k и j_d — плотности, соответственно, кинетического и предельного диффузионного токов, $[j] = \text{мА см}^{-2}$; k — константа скорости реакции восстановления кислорода, $[k] = \text{см с}^{-1}$; ω — угловая скорость вращения электрода, $[\omega] = \text{рад с}^{-1}$; F — число Фарадея, $F = 96485$ Кл моль⁻¹; D — коэффициент диффузии кислорода в 0.1 М растворе KOH, $D = 1.9 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹; v — кинематическая вязкость 0.1 М раствора KOH, $v = 0.01$ см² с⁻¹; c^0 — объемная концентрация растворенного кислорода в 0.1 М растворе KOH, $c^0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М [24, 25].

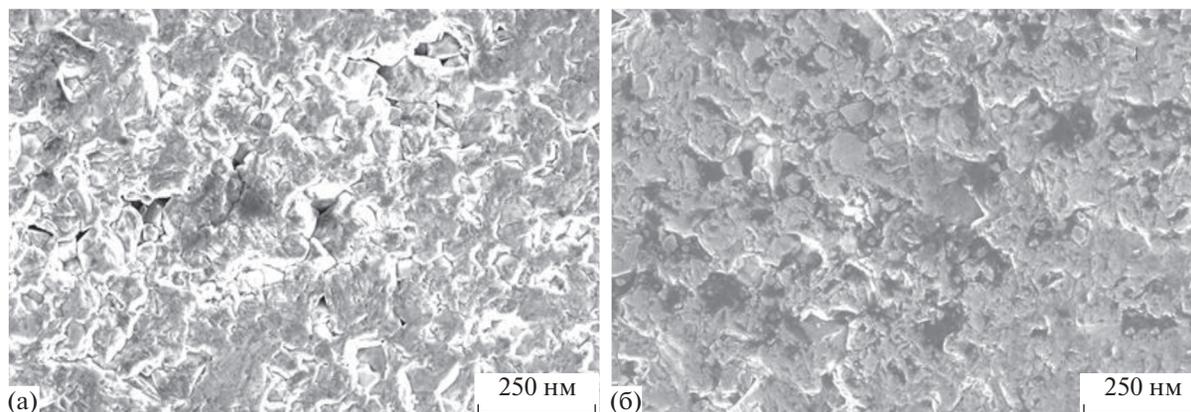


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности и-BDD (а) и акт-BDD (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности электродов и-BDD и акт-BDD. Как видно из рисунка, для акт-BDD характерны более закругленные края структурных элементов поверхности электрода, чем для и-BDD. Вероятно, в результате плазмо-электрохимического воздействия поверхность BDD подвергается травлению с частичным растворением краевых участков кристаллитов, сопровождающимся сглаживанием острых углов. Уменьшение шероховатости поверхности при анодной поляризации BDD-электродов было отмечено и в работах [13, 26].

Каталитическая активность BDD-электродов была исследована методом вращающегося дискового электрода. Вольт-амперные измерения были проведены в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН (рис. 2а). Согласно уравнению Левича (3) плотность предельного тока четырехэлектронного восстановления кислорода составляет 6.4 мА/см². С учетом этой величины, представленные поляризационные кривые были пересчитаны в зависимости числа электронов n , принимающих участие в реакции восстановления кислорода, от потенциала (рис. 2б). Как видно из рисунков, для исходного электрода характерен незначительный ток восстановления кислорода с крайне низкой величиной n (кривые 1 рис. 2а и 2б). После плазмоэлектрохимической обработки электрода наблюдается увеличение тока реакции восстановления кислорода, и на вольт-амперной кривой 2 (рис. 2а) появляется ярко выраженная волна восстановления кислорода с формальной величиной $n \approx 0.5$, однако величина n не превышает ~ 1.0 при потенциалах $-0.6 \dots -0.9$ В (кривая 2 рис. 2б). После электрохимической активации II происходит значительное увеличение активности обработанного плазмой BDD-электрода. Так, на кривой 3 (рис. 2а) наблюдается одна волна вос-

становления кислорода, что соответствует преимущественному протеканию реакции по четырехэлектронному пути ($n \approx 3.8$, кривая 3 рис. 2б). Необходимо подчеркнуть, что четырехэлектронное восстановление кислорода на поверхности BDD, не содержащей каталитически активных металлов или их оксидов, наблюдается впервые.

С целью установления влияния модифицирования поверхности BDD-электродов на константы скоростей электронного переноса были проведены измерения циклических вольтамперограмм в растворах 5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 1 \text{ М } \text{Na}_2\text{SO}_4$ и 5 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \text{ М } \text{Na}_2\text{SO}_4$. На рис. 3а, 3б, 3г и 3д приведены циклические вольтамперограммы для и-BDD и пл-BDD. Необходимо отметить, что на всех электродах в использованном диапазоне скорости развертки потенциала v для указанных выше окислительно-восстановительных систем наблюдались симметричные, близкие к линейным зависимости токов катодного и анодного пиков от $v^{0.5}$, экстраполяция которых проходила через 0, при отсутствии влияния числа циклов на форму вольтамперограмм. При этом для всех окислительно-восстановительных систем значения формального потенциала (E^*) оставались постоянными при переходе от исходного к модифицированным BDD-электродам. Величины констант k^0 скорости электронного переноса окислительно-восстановительных реакций оценивались из анализа зависимостей разности потенциалов пиков тока на вольтамперограммах от скорости развертки потенциала (рис. 3в, 3е). Было установлено, что в случае окислительно-восстановительной системы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ величина $k^0 = 0.01-0.02$ см/с для исходного BDD ожидается близка к полученной ранее для стеклоуглеродных электродов [27] и несколько увеличивается после обработки катодно-анодной плазмой, что не является удивительным, с учетом внешнесферного характера электронного переноса для этой систе-

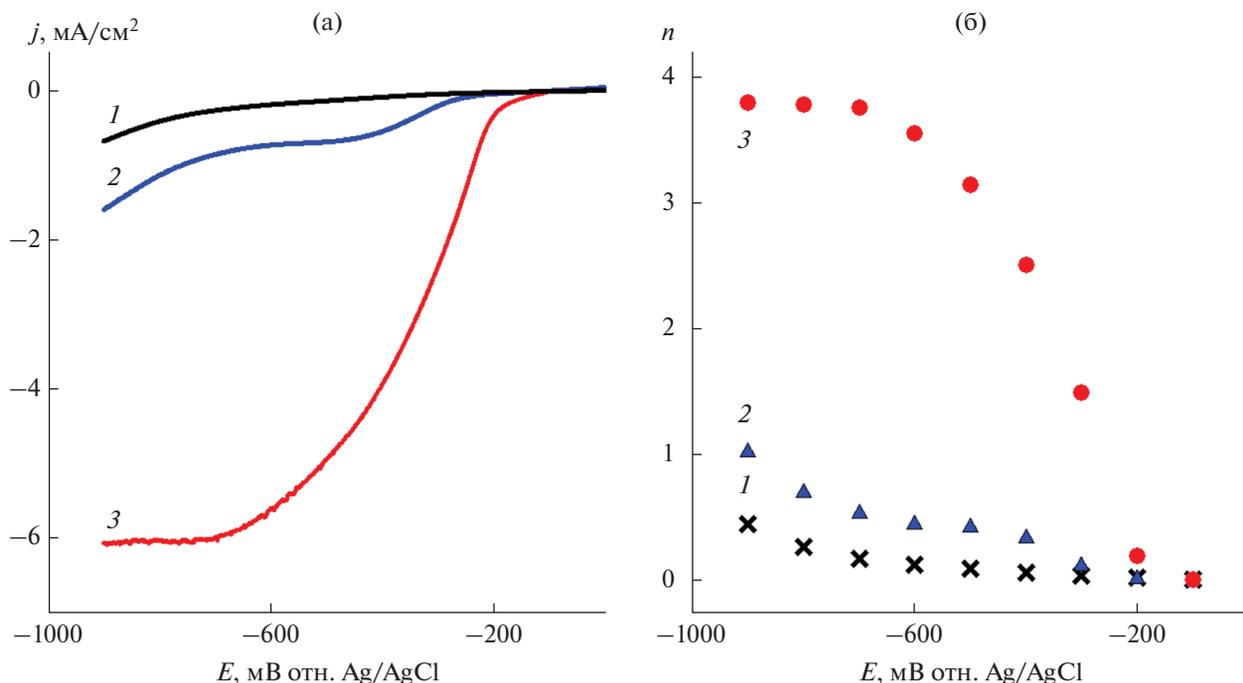


Рис. 2. Вольт-амперные кривые, измеренные в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН (а), и зависимости числа электронов, переносимых в РВК, от потенциала (б) на различных электродах: и-BDD (1), пл-BDD (2) и акт-BDD (3), $\nu = 10$ мВ/с, скорость вращения электрода 2000 об/мин.

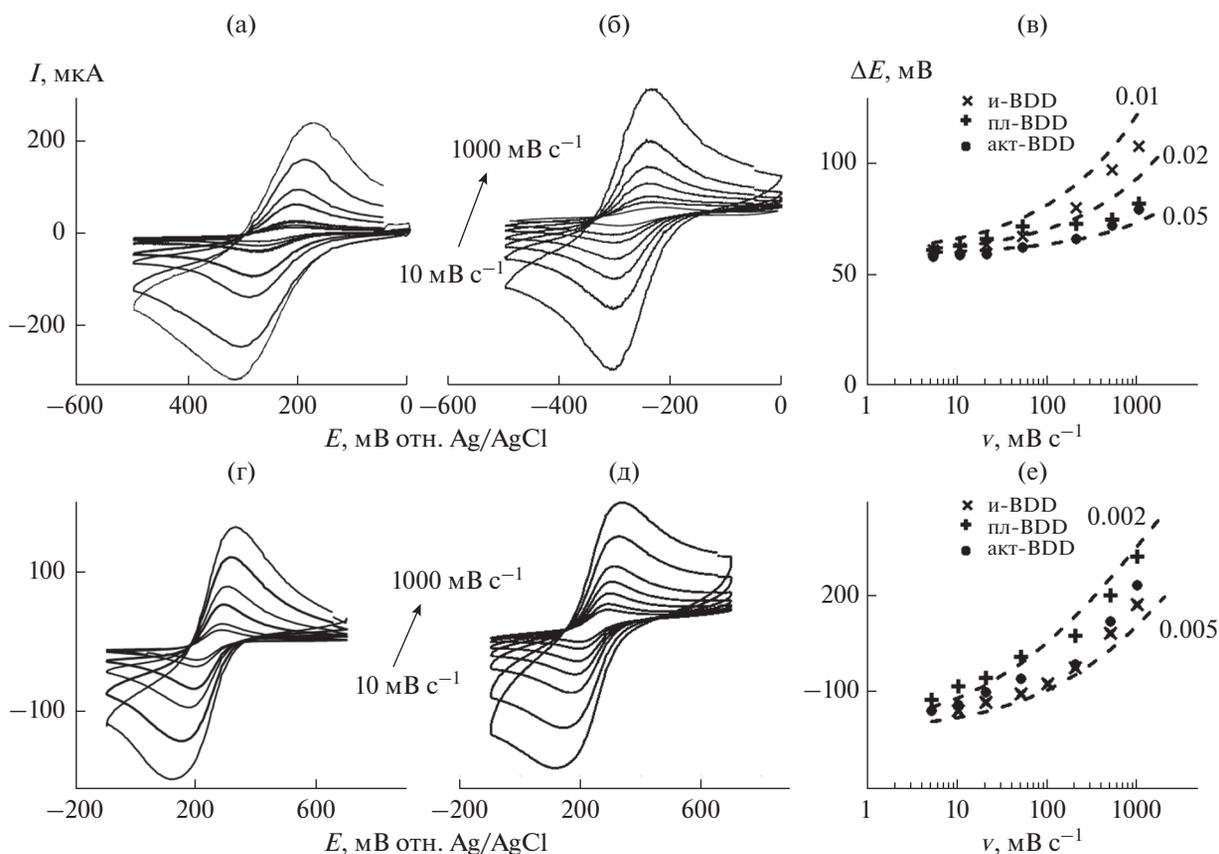


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, измеренные в растворах 5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (а, б) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (г, д) на и-BDD- (а, г) и акт-BDD- (б, д) электродах, и соответствующие зависимости (в, е) разности потенциалов анодных и катодных пиков тока вольтамперограмм от скорости развертки потенциала для и-BDD, пл-BDD и акт-BDD-электродов.

мы. Незначительное влияние анодной поляризации поликристаллического BDD-электрода на скорость электронного переноса этой системы было отмечено в [28].

Несколько иная ситуация наблюдается для окислительно-восстановительной системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. После плазмоэлектрохимической обработки происходит заметное увеличение величины k^0 от 0.002 до 0.005 см/с, превышающее экспериментальную ошибку измерения. Следует отметить, что электрохимическая активация II обработанных плазмой электродов не оказывает кардинального влияния на скорость электронного переноса для рассматриваемых окислительно-восстановительных реакций, т.е. для пл-BDD и акт-BDD наблюдаемые величины k^0 различаются не более, чем на порядок (рис. 3в, 3е). Обращает на себя внимание и фактическое равенство токов циклических вольтамперограмм для всех электродов, указывающее на отсутствие заметного изменения поверхности BDD-компакта, доступной раствору электролита, при плазмоэлектрохимическом модифицировании.

На рис. 4 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения C1s образцов и-BDD, пл-BDD и акт-BDD с поверхностным содержанием кислорода 17, 20 и 22 ат. %, соответственно, и их декомпозиции на отдельные пики. Как было отмечено ранее [2], для высоколегированного бором алмаза основная линия спектра, отвечающая sp^3 -гибридизации углерода, смещена в сторону меньших энергий по сравнению с низколегированным, и, в нашем случае, для всех образцов находится в районе 284.4 ± 0.2 эВ. В работе [29] высказано утверждение о приблизительно одинаковости сдвигов энергий связи всех функциональных групп BDD в зависимости от концентрации бора и кристаллической структуры алмаза. Исходя из этого, отнесение линий рентгеновского фотоэлектронного спектра электрода-компакта будем производить по сдвигу энергии пика функциональной группы по отношению к основному пику с энергией 284.4 ± 0.2 эВ. Линии спектра с энергиями, большими на $\sim +1.4 \pm 0.2$ эВ, присутствующие во всех спектрах, можно отнести к гидроксильным (C–OH) группам [29, 30], максимальная концентрация которых достигается на поверхности электрода, обработанного катодно-анодной плазмой. Ранее было отмечено, что аналогичный пик становится преобладающим в рентгеновском фотоэлектронном спектре поликристаллического BDD-электрода после его анодной поляризации в 0.1 М растворе H_2SO_4 [14]. Также во всех спектрах присутствует небольшая компонента с энергией 282.3 ± 0.3 эВ, наличие которой характерно для высоколегированных алмазов [10], и относится, по-видимому, к энергии связи C–B для атомов углерода, окру-

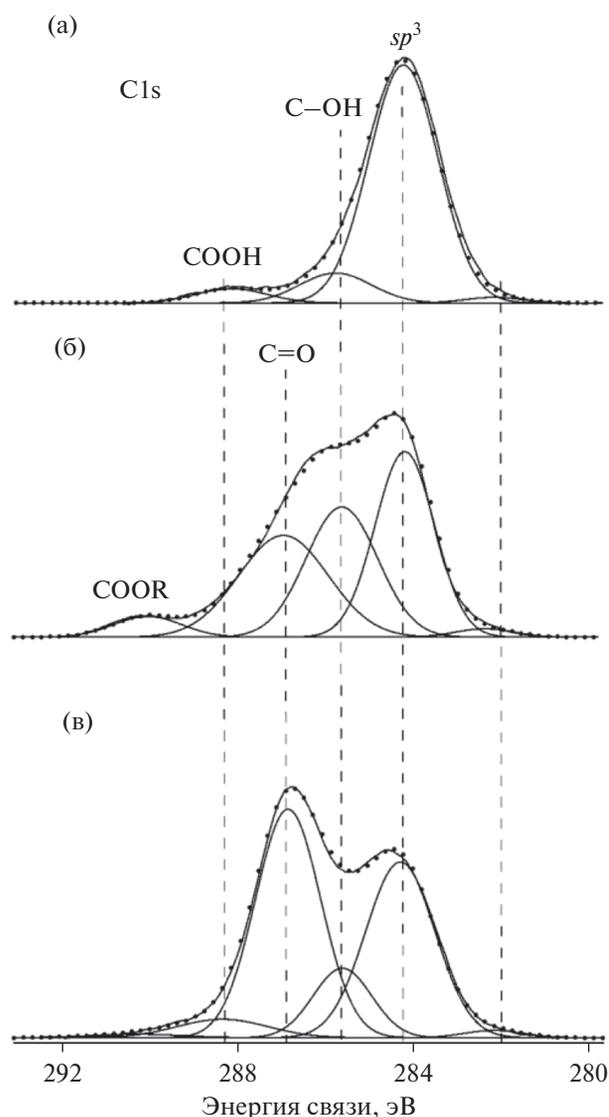


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов и-BDD (а), пл-BDD (б), акт-BDD (в) и их декомпозиции на отдельные пики.

жающих внедренный в решетку компакта атом бора [31]. Компонента спектра, смещенная по энергии на $+2.6 \pm 0.2$ эВ, появляется в рентгеновских фотоэлектронных спектрах только для модифицированных плазмой электродов, причем становится доминирующей в случае акт-BDD-электрода (рис. 4в). Этот пик можно отнести к карбонильным группам (C=O) [13, 26]. Необходимо отметить, что электрохимическая активация II обработанного плазмой BDD-электрода приводит только к незначительному увеличению количества кислорода, что согласуется с данными работ [32, 33], т.е. можно предположить, что происходит преобразование части гидроксильных групп в карбонильные. Небольшие пики при энергиях связи, больших основного на 3.8–4.6 эВ,

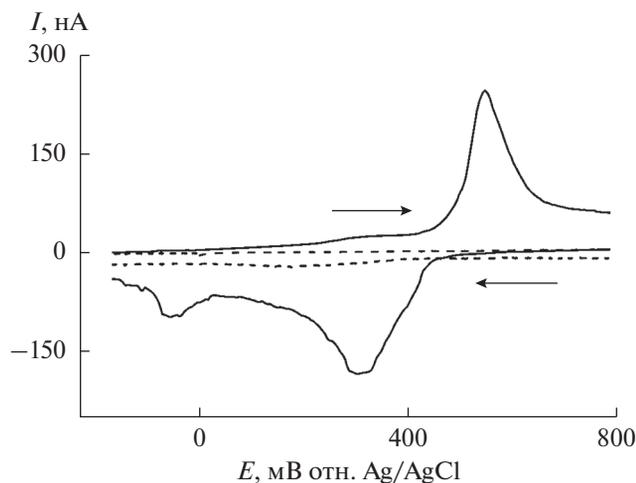


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы на и-BDD (пунктир) и акт-BDD (сплошная линия) в 0.1 М Na_2SO_4 , скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

можно отнести к карбоксильным и сложноэфирным группам.

Неожиданным эффектом, не отмеченным ранее в литературе, является обнаруженное практически четырехэлектронное восстановление кислорода на BDD-электроде, подвергнутом комбинированному модифицированию катодно-анодной плазмой с последующей поляризацией в растворе 0.5 М H_2SO_4 при потенциале -1.8 В. При этом катодная поляризация и-BDD не приводила к заметному увеличению токов реакции восстановления кислорода. Отметим, что, по мнению многих авторов, в частности [13, 16], протекание этой реакции в водном растворе на BDD, не содержащем на поверхности sp^2 -гибридизованного углерода, невозможно. В нашем случае, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, sp^2 -углерод был, в основном, удален еще на стадии кислотной предобработки и-BDD и его остаточное количество на поверхности пл-BDD и акт-BDD не увеличивалось в результате их модифицирования. Как отмечено выше, наиболее существенное различие по содержанию кислородсодержащих функциональных групп на поверхности пл-BDD и акт-BDD заключалось в значительном увеличении количества карбоксильных групп в последнем случае. Можно предположить, что наиболее вероятным типом карбоксильных фрагментов на поверхности акт-BDD-электрода являются хинонные группы, которые могут служить активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода [34]. В пользу этого предположения говорит появление пиков тока с формальным потенциалом $E^* \approx 400 \pm 20$ мВ на циклической вольтамперограмме акт-BDD в 0.1 М растворе Na_2SO_4 (рис. 5). Форма и положение этих пиков близки к зарегистриро-

ванным на поверхности BDD-электродов после лазерного воздействия [35], на поверхности стеклоуглеродного электрода после плазмоэлектрохимической обработки [27] и на поверхности малослойных графеновых структур, полученных расщеплением графита электролизной плазмой [36]. Ранее наличие хинонных групп с подобными характеристиками на поверхности различных графитовых электродов было однозначно установлено в [37]. Близкие по форме ЦВА были зарегистрированы в водных небуферных электролитах с добавлением гидрохинона на стеклоуглеродном электроде [38]. С учетом совокупности приведенных выше фактов можно констатировать, что образование хинонных групп в результате комбинированной плазмоэлектрохимической обработки и катодной поляризации является ключевым фактором реализации четырехэлектронного механизма восстановления кислорода на поверхности легированного бором алмазного электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхность легированного бором алмазного электрода-компакта в водном растворе Na_2SO_4 модифицировали с помощью воздействия катодной, анодной и катодно-анодной электролизной плазмы. Установлено, что одна только обработка катодно-анодной плазмой приводит к незначительному каталитическому эффекту по отношению к реакции восстановления кислорода. Однако после катодного восстановления обработанного таким образом электрода он приобретает существенную электрокаталитическую активность, заключающуюся в преимущественном протекании восстановления O_2 до H_2O по четырехэлектронному пути. Показано, что наблюдаемый электрокаталитический эффект в реакции восстановления кислорода обусловлен образованием на поверхности легированного бором алмаза при комбинированном воздействии катодно-анодной плазмы и катодного потенциала хинонных групп, являющихся активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плесков, Ю.В., Сахарова, А.Я., Кротова, М.Д., Буйлов, Л.Л., Спицын, Б.В. Фотоэлектрохимическое поведение полупроводникового алмаза. *Электрохимия*. 1987. Т. 24. С. 69. [Pleskov, Y.V., Sakharova, A.Y., Krotova, M.D., Bouilov, L.L., and Spitsyn, B.V., Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, *Sov. Electrochem.*, 1987, vol. 24, p. 69.]
2. Yang, N., Foord, J.S., and Jiang, X., Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review, *Carbon*, 2016, vol. 99, p. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.061>
3. Cobb, S.J., Ayres, Z.J., and Macpherson, J.V., Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century, *Ann. Rev. Anal. Chem.*, 2018, vol. 11, p. 463.
<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061417-010107>
4. Yang, N., Yu, S., Macpherson, J.V., Einaga, Y., Zhao, H., Zhao, G., Swain, G.M., and Jiang, X., Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, vol. 48, p. 157.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00757d>
5. Pleskov, Y.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Electrochemical Behaviour of Boron-doped Diamond Compacts—a New Electrode Material, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, p. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.075>
6. Gao, F., Thomann, R., and Nebel, C.E., Aligned Pt-diamond core-shell nanowires for electrochemical catalysis, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 50, p. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.006>
7. Bian, L.Y., Wang, Y.H., Zang, J.B., Yu, J.K., and Huang, H., Electrodeposition of Pt nanoparticles on undoped nanodiamond powder for methanol oxidation electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 644, p. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.04.001>
8. Salazar-Banda, G.R., Eguiluz, K.I.B., and Avaca, L.A., Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.038>
9. Wang, Y., Zang, J., Dong, L., Pan, H., Yuan, Y., and Wang, Y., Graphitized nanodiamond supporting PtNi alloy as stable anodic and cathodic electrocatalysts for direct methanol fuel cell, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, p. 583.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.091>
10. Ekimov, E.A., Sidorov, V.A., Maslakov, K.I., Sirotinkin, B.P., Krotova, M.D., and Pleskov Yu.V., Influence of growth medium composition on the incorporation of boron in HPHT diamond, *Diamond Related Mater.*, 2018, vol. 89, p. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.010>
11. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Елкин, В.В., Екимов, Е.А. Компакты из легированного бором синтетического алмаза: снижение температуры синтеза и его влияние на степень легирования и электрохимическое поведение. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1529. [Pleskov, Y.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Compacts of Boron-Doped Synthetic Diamond: Lowering of Synthesis Temperature and Its Effect on the Doping Level and Electrochemical Behavior, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1345.]
<https://doi.org/10.1134/s1023193517120084>
12. Liu, Y., Zhang, Y., Cheng, K., Quan, X., Fan, X., Su, Y., Chen, S., Zhao, H., Zhang, Y., Yu, H., and Hoffmann, M.R., Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol on a Boron- and Nitrogen-Co-doped Nanodiamond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 15607.
<https://doi.org/10.1002/anie.201706311>
13. Hutton, L.A., Iacobini, J.G., Bitziou, E., Channon, R.B., Newton, M.E., and Macpherson, J.V., Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, p. 7230.
<https://doi.org/10.1021/ac401042t>
14. Granger, M.C., Witek, M., Xu, J., Wang, J., Hupert, M., Hanks, A., Koppang, M.D., Butler, J.E., Lucazeau, G., Mermoux, M., Strojek, J.W., and Swain, G.M., Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, p. 3793.
<https://doi.org/10.1021/ac0000675>
15. Martin, H.B., Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. L133.
<https://doi.org/10.1149/1.1836901>
16. Bennett, J.A., Wang, J., Show, Y., and Swain, G.M., Effect of sp^2 -Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. E306.
<https://doi.org/10.1149/1.1780111>
17. Yano, T., Popa, E., Tryk, D.A., Hashimoto, K., and Fujishima, A., Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 1870.
<https://doi.org/10.1149/1.1838569>
18. Yano, T., Popa, E., Tryk, D.A., Hashimoto, K., and Fujishima, A., Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Acid Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1081.
<https://doi.org/10.1149/1.1391724>
19. Dubrovinskaia, N., Wirth, R., Wosnitza, J., Papageorgiou, T., Braun, H.F., Miyajima, N., and Dubrovinsky, L., An insight into what superconducts in polycrystalline boron-doped diamonds based on investigations of microstructure, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2008, vol. 105, p. 11619.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0801520105>
20. Ekimov, E.A., Ralchenko, V., and Popovich, A., Synthesis of superconducting boron-doped diamond compacts with high elastic moduli and thermal stability, *Diamond Related Mater.*, 2014, vol. 50, p. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.09.001>
21. Vasiliev, V.P., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graph-

- ite, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113440>
22. Belkin, P.N., Yerokhin, A., and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1194. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>
 23. Плесков, Ю.В., Филиновский, В.Ю., *Вращающийся дисковый электрод*, Москва: Наука, 1972.
 24. Qu, L.T., Liu, Y., Baek, J.B., and Dai, L.M., Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, p. 1321. <https://doi.org/10.1021/nn901850u>
 25. Jürmann, G. and Tammeveski, K., Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 597, p. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.002>
 26. Duo, I., Levy-Clement, C., Fujishima, A., and Comninellis, C., Electron Transfer Kinetics on Boron-Doped Diamond Part I: Influence of Anodic Treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, p. 935. <https://doi.org/10.1023/b:jach.0000040525.76264.16>
 27. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин, В.К. Влияние плазмозлектрохимической обработки стеклоглеродного электрода на обратимые и необратимые электродные реакции. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 854. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kochergin, V.K., Effect of Plasma-Assisted Electrochemical Treatment of Glassy Carbon Electrode on the Reversible and Irreversible Electrode Reactions, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 663.] <https://doi.org/10.1134/S102319351907005X> <https://doi.org/10.1134/S0424857019070053>
 28. Ivandini, T.A., Watanabe, T., Matsui, T., Ootani, Y., Iizuka, S., Toyoshima, R., and Einaga, Y., Influence of the Surface Orientation on the Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, p. 5336. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10406>
 29. Ghodbane, S., Ballutaud, D., Omnès, F., and Agnès, C., Comparison of the XPS spectra from homoepitaxial {111}, {100} and polycrystalline boron-doped diamond films, *Diamond Related Mater.*, 2010, vol. 19, p. 630. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.014>
 30. Ryl, J., Cieslik, M., Zielinski, A., Ficek, M., Dec, B., Darowicki, K., and Bogdanowicz, R., High-Temperature Oxidation of Heavy Boron-Doped Diamond Electrodes: Microstructural and Electrochemical Performance Modification, *Materials*, 2020, vol. 13, p. 964. <https://doi.org/10.3390/ma13040964>
 31. Goeting, C.H., Marken, F., Gutiérrez-Sosa, A., Compton, R.G., and Foord, J.S., Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Diamond Related Mater.*, 2000, vol. 9, p. 390. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(99\)00267-8](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(99)00267-8)
 32. Yokoya, T., Ikenaga, E., Kobata, M., Okazaki, H., Kobayashi, K., Takeuchi, A., Kobayashi, K., Kawarada, H., and Oguchi, T., Core-level electronic structure evolution of heavily boron-doped superconducting diamond studied with hard X-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, p. 205117. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.205117>
 33. Girard, H., Simon, N., Ballutaud, D., Herlem, M., and Etcheberry, A., Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes, *Diamond Related Mater.*, 2007, vol. 16, p. 316. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.009>
 34. Mooste, M., Kibena-Pöldsepp, E., Matisen, L., and Tammeveski, K., Oxygen Reduction on Anthraquinone Diazonium Compound Derivatized Multi-walled Carbon Nanotube and Graphene Based Electrodes, *Electroanalysis*, 2016, vol. 29, p. 548. <https://doi.org/10.1002/elan.201600451>
 35. Ayres, Z.J., Cobb, S.J., Newton, M.E., and Macpherson, J.V., Quinone electrochemistry for the comparative assessment of sp^2 surface content of boron doped diamond electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 72, 59. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.024>
 36. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Комарова, Н.С., Коткин, А.С., Кабачков, Е.Н., Шульга Ю.М. Сравнительное исследование графита и продуктов его электрохимического расщепления. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. ПРИЛОЖЕНИЕ, С. S32–S41. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Komarova, N.S., Kotkin, A.S., Kabachkov, E.N., and Shul'ga, Yu.M., Comparative Study of Graphite and the Products of Its Electrochemical Exfoliation, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. S32–S41.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518110058> <https://doi.org/10.1134/S0424857018110051>
 37. Regisser, F., Lavoie, M.-A., Champagne, G.Y., and Belanger, D., Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 415, p. 47. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04636-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04636-0)
 38. Quan, M., Sanchez, D., Wasykiw, M.F., and Smith, D.K., Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, p. 12847. <https://doi.org/10.1021/ja0743083>