

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 5, 2021

Электрохимический сенсор на основе гибридного материала магнитный Fe ₃ O ₄ —восстановленный оксид графена для высокочувствительного определения бинафтола	
<i>Э. Ватандост, А. Горбани-Хасан Сараэй, Ф. Чекин, Ш. Нагизадэ Разэйси, С.-А. Шахиди</i>	265
Влияние термической обработки на физические свойства LiCoO ₂ стехиометрического состава	
<i>Р. И. Корнейков, В. В. Ефремов, В. И. Иваненко, К. А. Кесарев</i>	276
Теоретическое и экспериментальное исследование предельного диффузионного тока в системах с модифицированными перфторированными сульфокатионитовыми мембранами	
<i>Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. В. Лоза, С. В. Долгополов, С. В. Тимофеев</i>	283
Формирование плотного подслоя La(Sr)Fe(Ga)O ₃ на границе электролит/пористый катод методом магнетронного распыления и его влияние на характеристики электрода	
<i>Н. Б. Павздерин, А. А. Соловьев, А. В. Никонов, А. В. Шипилова, С. В. Работкин, В. А. Семёнов, А. С. Гренадёров, К. В. Оскомов</i>	301
Оценка скорости коррозии кобальт-хромового сплава STARBOND—CoS в растворе NaCl	
<i>Л. А. Бекетаева, К. В. Рыбалка, А. Д. Давыдов</i>	309

Краткие сообщения

Влияние плазмоэлектрохимической обработки допированного бором алмаза на кинетические характеристики обратимых электродных реакций	
<i>Р. А. Манжос, А. С. Коткин, В. К. Кочергин, А. Г. Кривенко</i>	316

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА МАГНИТНЫЙ Fe₃O₄–ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИНАФТОЛА

© 2021 г. Э. Ватандост^а, А. Горбани-Хасан Сараэй^а, Ф. Чекин^а, * ,
Ш. Нагизадэ Раэйси^а, С.-А. Шахиди^а

^аИсламский университет Азад, Амол, Иран

*e-mail: fchekin@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.06.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Нафтол – высокотоксичный, вызывающий коррозию загрязнитель окружающей среды. Он может легко поглощаться организмом сквозь кожу и наносить существенный вред почкам и роговице и даже вызывать рак. Поэтому очень важно иметь устройство легкое в эксплуатации, надежное, недорогое и быстрое для определения нафтола. В настоящей работе восстановленный оксид графена, синтезированный в водном растворе в мягких условиях с использованием экстракта зеленого чая в качестве природного восстановителя и стабилизатора, декорирован наночастицами Fe₃O₄ диаметром около 25 нм. На основе гибрида Fe₃O₄–восстановленный оксид графена на угольно-пастовом электроде создан сенсор для высокочувствительного и избирательного определения бинафтола. Показано, что при окислении бинафтола в сенсоре Fe₃O₄–восстановленный оксид графена/угольно-пастовый электрод наблюдается синергетический эффект, если сравнивать с обычным угольно-пастовым электродом или с этим электродом, модифицированным восстановленным оксидом графена. Определение бинафтола методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии дало наименьшую определяемую концентрацию 78 нМ и область линейности электродной функции от 0.1 до 100 мкМ. Сенсор обладает высокой чувствительностью (160 мкА мМ⁻¹), стабильностью и хорошей воспроизводимостью. Более того, сенсор недорог и имеет хорошие перспективы для определения бинафтола в реальных образцах.

Ключевые слова: бинафтол, восстановленный оксид графена, наночастицы Fe₃O₄, электрохимический сенсор

DOI: 10.31857/S0424857021050133

ВВЕДЕНИЕ

Нафтолы – загрязнители окружающей среды, содержащие функциональную гидроксильную группу. Они широко применяются для получения красок для волос, красителей, косметики, полупродуктов, антибактериальных препаратов, строительных материалов, тканей, кож, сельскохозяйственных продуктов и продуктов питания [1]. Но эти реактивы даже в минимальных концентрациях могут оказывать сильное воздействие на кожу, глаза, почки и роговицу. Кроме того, они могут даже вызывать рак. Аналитические методы для определения нафтолов включают хроматографию, электрофорез, спектрофотометрию, флуориметрию и колориметрию [2]. Бинафтол – наиболее изученный представитель аксиально хиральных молекул, которые широко используются

в качестве лигандов или хиральных вспомогательных реагентов в реакциях стереоселективного окисления или восстановления. Существует два оптических изомера бинафтола, который выступает в качестве прекурсора другого хирального лиганда. Бинафтол применяют в производстве различных типов лекарственных препаратов из-за его биоактивного каркаса [3]. Бинафтол также присутствует в антибактериальных соединениях, таких как хиральные бициклические макроциклы, дикаationные макроциклы на основе имидазола, хиральные дендримеры, соли имидазолия и диоксоциклоалкены [4–8]. До настоящего времени существуют считанные аналитические методы количественного определения бинафтола. Поэтому количественное определение бинафтола в следовых концентрациях – важная аналитическая задача, в частности вследствие необходимо-

сти избавить возможных потребителей от передозировки.

Электрохимические сенсоры обладают такими преимуществами, как простота, хорошая воспроизводимость, быстрое срабатывание и дешевизна. Они часто ассоциируются с низкой наименьшей определяемой концентрацией, что повышает интерес к электрохимическим методам [9, 10]. Непосредственное электрохимическое окисление бинафтола на большинстве обычных электродов протекает медленно и обычно требует относительно высоких потенциалов. По этой причине очень важно разработать быстрый, надежный и избирательный электрохимический метод определения бинафтола.

Недавно гибридные материалы на основе графена нашли “зеленые” применения в очистке воды, такие как адсорбция органических [11–13] и неорганических [14, 15] загрязнителей, технология мембран [16, 17] и катализ [18, 19]. Для полномасштабного производства предпочтительнее однореакторный синтез магнитного оксида графена и его композитов. Восстановленный оксид графена (rGO) был разработан как “доставщик” лекарств, обладающий рядом преимуществ, включая высокую электропроводность, активную поверхность, большое отношение площади поверхности к объему и прекрасные электрокаталитические свойства [20]. Гибридные материалы на основе наночастиц оксида графена получили применения, связанные с переносом электрона по причине синергетического эффекта, позволяющего получить больший результат, чем позволяют индивидуальные компоненты [21]. Наноккомпозит Fe_3O_4 -rGO позволяет создать практически осуществимую биосовместимую микросреду, перспективную в качестве управляемого магнитным полем материала для электрохимических сенсоров [22]. В самое последнее время показано, что электрохимические сенсоры на основе наноккомпозитов с магнитным графеном хорошо пригодны для высокочувствительных определений и что область линейности их электродной функции распространяется на несколько порядков величины концентрации [23–25]. Модифицирование поверхности электрода наноккомпозитом на основе магнитного графена, прочно привязанным к поверхности, может сильно улучшить кинетику непосредственного переноса электрона и электрокаталитического поведения аналитов [26–28]. Для синтеза различных частиц магнитного графена разработаны различные подходы, основанные на гидротермальных реакциях, прямом пиролизе и соосаждении. В этих методах происходит *in situ* кристаллизация магнитных наночастиц на слоях углеродистых материалов; полученный оксид графена легко превратить в rGO [29].

В настоящей работе разработан электрохимический сенсор на бинафтол (рис. 1). Выбран способ модифицирования поверхности угольно-пастового электрода – нанесение капли наноккомпозита Fe_3O_4 -rGO. Предложенный сенсор позволяет просто и быстро определять бинафтол за короткое время и, таким образом, представляет интересную концепцию. С наименьшей определяемой концентрацией 78 нМ и областью линейности до 100 мкМ этот сенсор хорошо подходит для измерения концентрации бинафтола в реальных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и приборы

Использованный в настоящей работе зеленый чай был приобретен на местном рынке (Рашт, Иран). Порошок оксида графена был приобретен у компании Iranian Nanomaterials Pioneers. Бинафтол ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$), ферроцианид(II) калия ($[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$), фосфорная кислота (H_3PO_4), дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4), гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4), фосфат натрия (Na_3PO_4), порошок графита и гептагидрат сульфата железа(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) были приобретены у компании Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Инсектицид (Common) был приобретен на местном рынке (Амол, Иран). Образцы плазмы крови человека были любезно предоставлены клинической лабораторией города Амол. Их хранили при температуре 4°C.

SEM-микротографии были получены на автоэлектронном сканирующем микроскопе MIRATESCAN-XMU (Чешская республика), сопряженном с прибором для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, укомплектованным эмиттером для термополевой эмиссии и тремя различными детекторами. В автоэлектронном сканирующем микроскопе электроны высвобождаются из источника полевой эмиссии и ускоряются в сильном электрическом поле. Эти первичные электроны фокусируются и отклоняются электронными линзами, образуя узкий луч, сканирующий облучаемый объект. В результате этого из каждого участка объекта излучаются вторичные электроны. Детектор поглощает вторичные электроны и выдает электронный сигнал. Этот сигнал усиливается и создает просканированное изображение. Электрохимические измерения выполняли на потенциостате/гальваностате Sama 500-с (Electrochemical Analysis system, Сама, Иран) в стандартной трехэлектродной ячейке с $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ -электродом сравнения, платиновой проволокой в качестве вспомогательного электрода и угольно-пастовым электродом с чи-

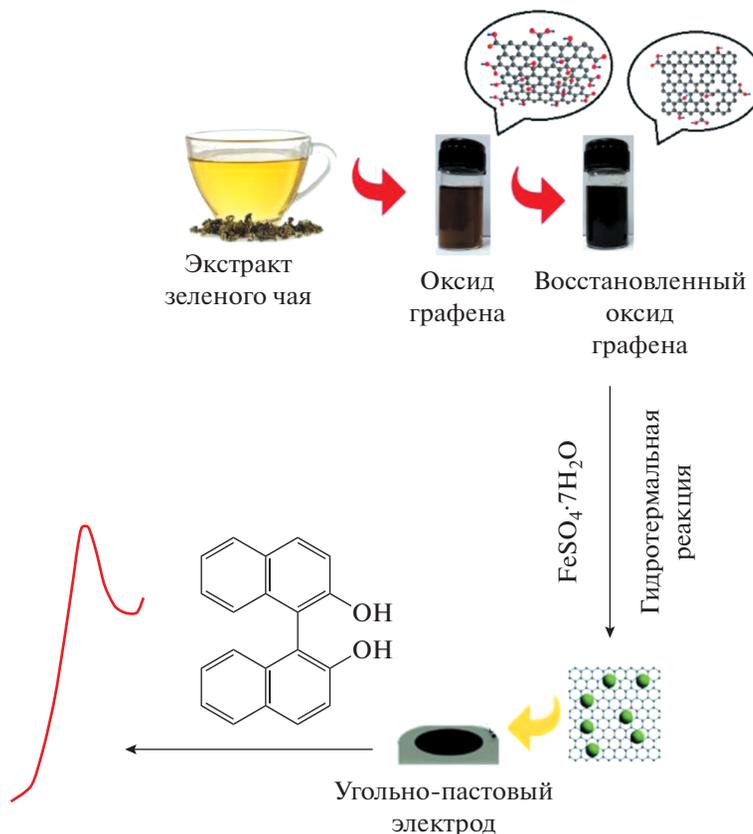


Рис. 1. Схема изготовления угльно-пастового электрода, модифицированного Fe_3O_4-rGO , для определения бинафтола.

стой поверхностью или модифицированным нанокомпозитом Fe_3O_4-rGO в качестве рабочего электрода. Рамановский анализ проводили на спектрометре комбинационного рассеяния Takram P50C0R10 (Тексан, Иран), используя лазер с длиной волны 532 нм и детектор с матрицей на приборах с зарядовой связью. Рентгено-дифракционный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия).

Экологичный синтез восстановленного оксида графена

5 г зеленого чая смешивали с 30 мл дистиллированной воды в ультразвуковой бане (60 кГц) при $50^\circ C$ в течение 40 мин. Образец фильтровали для того, чтобы отделить экстракт. 20 мг оксида графена обрабатывали ультразвуком в дистиллированной воде в течение 60 мин, к раствору дисперсного оксида графена прибавляли 20 мл экстракта зеленого чая. Смесь кипятили с дефлегматором в течение 6 ч при $50^\circ C$. Полученный продукт (rGO) несколько раз центрифугировали с водой и сушили в печи при $50^\circ C$ в течение ночи. 10 мг rGO выдерживали в 20 мл дистиллирован-

ной воды в ультразвуковом поле в течение 40 мин, затем добавляли 10 мл 0.5 М раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при помешивании. Значение pH раствора устанавливали равным 10 и нагревали в автоклаве из нержавеющей стали, выстеленном тефлоном, при $180^\circ C$ в течение 8 ч. Полученный продукт (Fe_3O_4-rGO) промывали водой и сушили при $50^\circ C$ в течение ночи.

Изготовление электрохимического сенсора на основе угльно-пастового электрода, модифицированного Fe_3O_4-rGO

Угльно-пастовый электрод готовили, как описано ранее [30, 31]. 0.5 г порошка графита (70% по весу) и 30% парафина смешивали вручную до тех пор, пока не получалась однородная по влажности паста. Угльную пасту вмазывали в стеклянную трубку (диаметром 3 мм). Электрическим контактом служила медная проволочка. Поверхность электрода обновляли, полируя ее на бумаге для взвешивания (не обладающей адсорбирующими свойствами). 1 мг нанокомпозита Fe_3O_4-rGO добавляли к 1 мл воды и помещали в ультразвуковое поле на 45 мин. 5 мл этого раство-

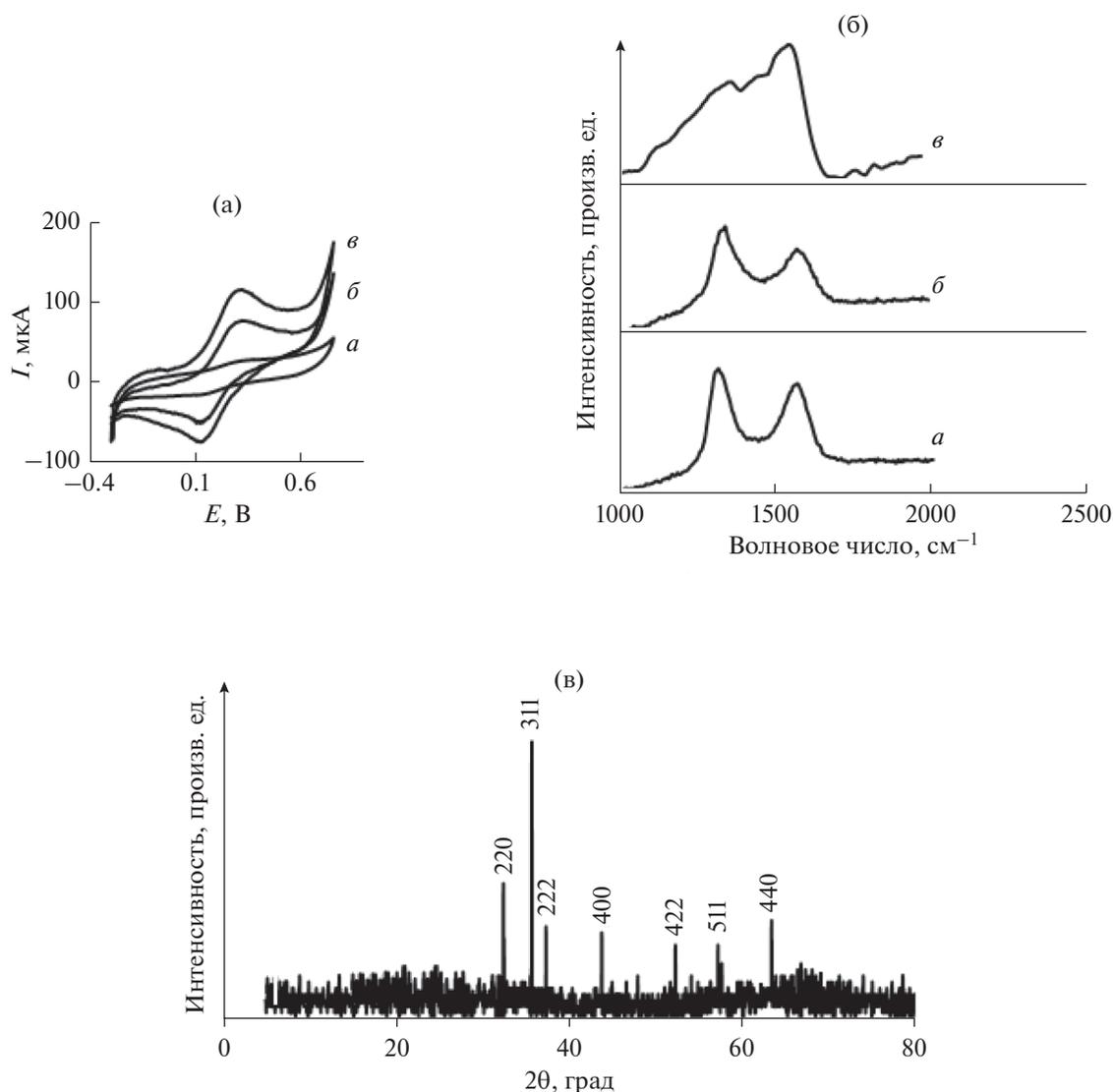


Рис. 2. (а) Циклические вольтамперограммы, записанные на угольно-пастовом электроде с чистой поверхностью (а), модифицированном rGO (б) и модифицированном Fe₃O₄-rGO (в) в растворе [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (5 мМ) в фосфатном буферном растворе (0.1 М); (б) Рамановские спектры оксида графена (а), rGO (б) и Fe₃O₄-rGO (в). (в) Рентгеновская дифрактограмма Fe₃O₄-rGO.

ра наносили капельным способом на угольно-пастовый электрод и сушили в печи при 60°C в течение 1 ч.

Анализ реальных образцов

500 мкл плазмы крови человека или инсектицида (Common) переносили в электрохимическую ячейку, содержащую 10 мл 0.1 М фосфатного буферного раствора (pH 7.0), и измеряли ток окисления методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики электрода

Электрохимическое поведение угольно-пастового электрода с чистой поверхностью и модифицированного восстановленным оксидом графена или наноккомпозитом Fe₃O₄-rGO исследовали в окислительно-восстановительной системе [Fe(CN)₆]^{3-/4-} методом циклической вольтамперометрии. Как показано на рис. 2а, окислительно-восстановительный ток заметно возрастает в присутствии Fe₃O₄-rGO — он больше, чем на

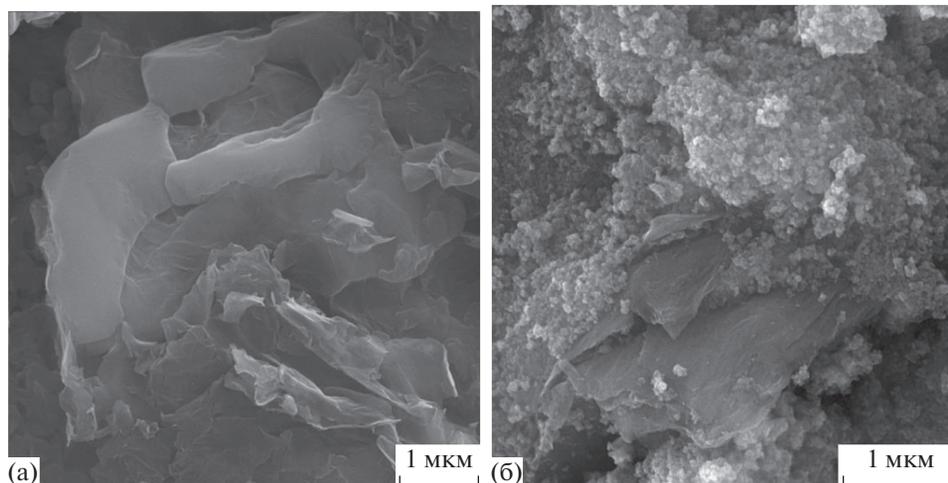


Рис. 3. SEM-микрофотографии rGO (а) и Fe₃O₄-rGO (б).

угольно-пастовом электроде с чистой поверхностью или модифицированном rGO. Гибрид Fe₃O₄-rGO не только увеличивает площадь поверхности электрода, но также облегчает перенос электрона между аналитом и поверхностью электрода. Более того, присутствие наночастиц Fe₃O₄ на восстановленном оксиде графена увеличивает число активных мест и повышает электропроводность. Реальную площадь поверхности угольно-пастового электрода с чистой поверхностью и модифицированного rGO и Fe₃O₄-rGO определяли по наклону графика зависимости пикового тока в 5 мМ растворе [Fe(CN)₆]⁴⁻ от корня квадратного из скорости развертки потенциала по формуле [32]

$$A = \text{наклон} / (268.6n^{3/2}D^{1/2}c), \quad (1)$$

где A – площадь электрохимически активной поверхности (см²), n – число переносимых электронов ($n = 1$), D – коэффициент диффузии [Fe(CN)₆]⁴⁻, c – концентрация [Fe(CN)₆]⁴⁻. В отличие от угольно-пастового электрода с чистой поверхностью (0.08 см²) и модифицированного rGO (0.14 см²), у модифицированного Fe₃O₄-rGO-электрода площадь поверхности больше (0.18 см²), что указывает на гибрид Fe₃O₄-rGO, как на эффективный электрокатализатор.

Для характеристики оксида графена, восстановленного оксида графена и композита Fe₃O₄-rGO применяли также рамановскую спектроскопию (рис. 2б). В спектрах оксида графена наблюдаются полосы D и G при 1334 и 1577 см⁻¹; отношение их интенсивностей (I_D/I_G) равняется 1.08. В то же время в спектрах восстановленного оксида графена полосы D и G сдвинулись к 1350 и 1582 см⁻¹, а отношение I_D/I_G выросло до 1.21

вследствие снижения числа кислородсодержащих функциональных групп. Композит же Fe₃O₄-rGO демонстрирует полосы D и G при 1381 и 1580 см⁻¹, а величина I_D/I_G равна 0.76, т.е. после декорирования нанолистов восстановленного оксида графена наночастицами Fe₃O₄ она снизилась. Это означает, что между наночастицами Fe₃O₄ и восстановленным оксидом графена существует не только физическая адсорбция, но устанавливаются и химические взаимодействия.

Рентгено-дифракционный анализ – эффективный метод исследования изменений во внутренних слоях и кристаллических свойств синтезированных образцов. На рис. 2в дана рентгеновская дифрактограмма композита Fe₃O₄-rGO. Видно, что дифракционные пики наночастиц Fe₃O₄ при 32°, 36°, 37°, 44°, 52°, 57° и 64° для плоскостей (220), (311), (222), (400), (422), (511) и (440) находятся в хорошем согласии с гранецентричной кубической структурой шпинели (JCPDS card no. 65-3107). Существенно, что другие пики, например примесей, отсутствуют, что указывает на высокую фазовую чистоту кубического Fe₃O₄.

Морфологию восстановленного оксида графена и композита Fe₃O₄-rGO исследовали методом автоэлектронной сканирующей электронной микроскопии. Как видно на рис. 3, поверхность восстановленного оксида графена волнистая, со сморщенными краями. Напротив, поверхность композита Fe₃O₄-rGO показывает листы восстановленного оксида графена, декорированные наночастицами Fe₃O₄ сферической формы диаметром около 25 нм. Метод энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии обнаружил в восстановленном оксиде графена только элементы

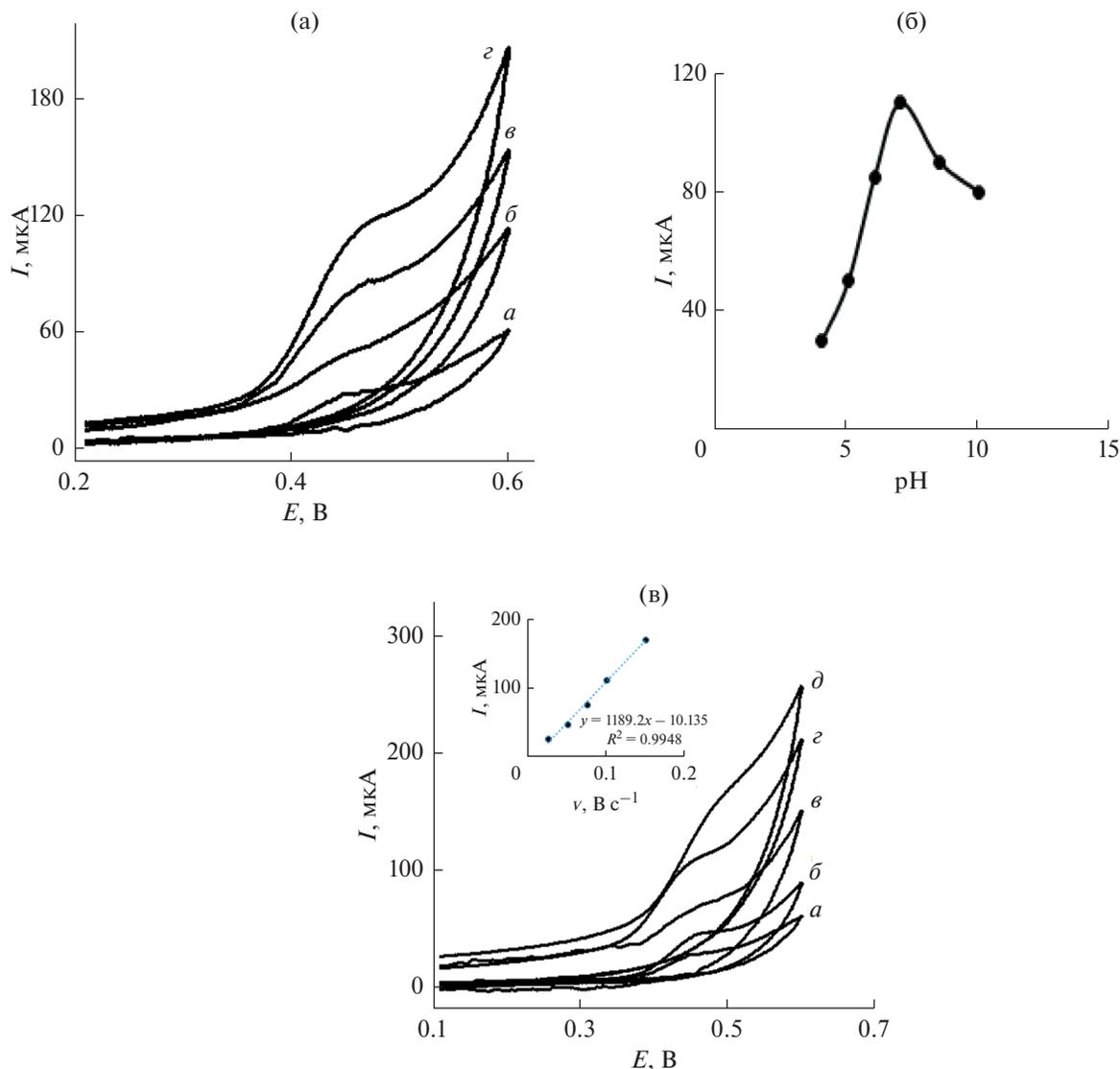


Рис. 4. (а) Циклические вольтамперограммы, записанные на угольно-пастовом электроде с чистой поверхностью (а), модифицированном Fe_3O_4 (б), модифицированном rGO (в) и модифицированном Fe_3O_4 -rGO (г) в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) и 0.1 М растворе KCl в присутствии 0.1 мМ бинафтола при скорости развертки потенциала 50 mV s^{-1} . (б) Зависимость пикового тока от рН. (в) Циклические вольтамперограммы 0.01 мМ бинафтола в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) и 0.1 М растворе KCl в качестве индифферентного электролита, снятые на угольно-пастовом электроде, модифицированном Fe_3O_4 -rGO, при различной скорости развертки потенциала: (а) 25, (б) 50, (в) 75, (г) 100 и (д) 150 mV s^{-1} . Врезка: зависимость пикового тока от скорости развертки потенциала.

C (68%) и O (28%), в то время, как наноккомпозит Fe_3O_4 -rGO содержит C (22%), O (38%) и Fe (38%), подтверждая факт декорирования восстановленного оксида графена наночастицами Fe_3O_4 .

Электрохимическое определение бинафтола

Электрохимическое поведение угольно-пастового электрода с чистой поверхностью и модифицированного восстановленным оксидом графена и наноккомпозитом Fe_3O_4 -rGO исследовали

в отношении электрохимического окисления 0.1 мМ раствора бинафтола в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) и 0.1 М растворе KCl, используя циклическую вольтамперометрию (рис. 4а). Видно, что пик тока окисления бинафтола выше всего на угольно-пастовом электроде с наноккомпозитом Fe_3O_4 -rGO, т.е. комбинация наночастиц восстановленного оксида графена с наночастицами Fe_3O_4 существенно ускоряет окисление бинафтола. Это говорит о том, что π - π -стэкинг-взаимодействие (в спирали между

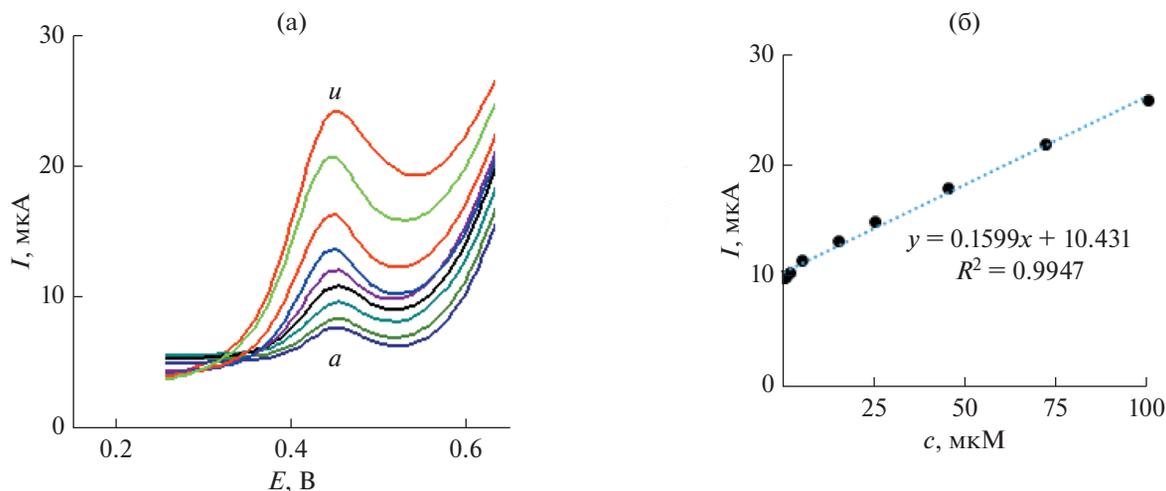


Рис. 5. (а) Дифференциальные импульсные вольтамперограммы, записанные на угольно-пастовом электроде, модифицированном Fe₃O₄-rGO, в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) при добавлении порций раствора бинафтола, мкМ: (а) 0.1, (б) 0.5, (в) 1.5, (г) 5, (д) 15, (е) 25, (ж) 45, (з) 70 и (и) 100. (б) Зависимость пикового тока окисления бинафтола от его концентрации.

уложенными в стопку молекулами) между большой π-сопряженной структурой восстановленного оксида графена и бинафтолом и водородное связывание действуют эффективно.

Хорошо известно, что электрохимическое поведение бинафтола зависит от величины рН водного раствора. Поэтому мы исследовали влияние рН на электроокисление бинафтола на угольно-пастовом электроде с наноккомпозитом Fe₃O₄-rGO в фосфатных буферных растворах с различными значениями рН (рис. 4б). Видно, что с ростом рН от 4.0 до 7.0 ток окисления бинафтола увеличивается, а при рН больше 7.0 он начинает снижаться. Поэтому величина рН 7.0 была выбрана как оптимальная, и дальнейшие исследования проводили именно при рН 7.0.

Было также исследовано влияние скорости развертки потенциала на ток окисления бинафтола. На рис. 4в представлен график соотношения между пиковым током и скоростью развертки потенциала в области от 25 до 150 мВ с⁻¹. Видно, что между пиковым током окисления (I_{ра}) и скоростью развертки потенциала (ν) существует хорошее линейное соотношение (врезка на рис. 4в). Уравнение линейной регрессии таково: I_{ра} (мкА) = 1189.2ν (В с⁻¹) - 10.1 (r² = 0.995); оно указывает на протекание электрохимического процесса, контролируемого адсорбцией.

Подтверждение эффективности предложенного метода

Для определения бинафтола при возрастающей его концентрации был использован метод

дифференциальной импульсной вольтамперометрии в оптимальных условиях (0.1 М фосфатный буферный раствор, рН 7.0) (рис. 5а). Для области концентраций от 0.1 до 100 мкМ получено соотношение I (мкА) = 10.43 + 0.16 × [бинафтол] (мкМ) (рис. 5б) с коэффициентом корреляции 0.9947. Наименьшая определяемая концентрация (LOD) равняется 78 нМ с чувствительностью 160 мкА мМ⁻¹, согласно следующему уравнению:

$$LOD = 2S_b/m, \tag{2}$$

где S_b – стандартное отклонение в холостом опыте, а m – наклон калибровочной кривой. Наименьшая определяемая концентрация бинафтола и ширина области линейности электродной функции сравнимы с таковыми для других электродов, разработанных для определения нафтолов (табл. 1) [33–40]. Легкость и простота процедуры изготовления сенсора на основе угольно-пастового электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена, и его высокая чувствительность являются его преимуществом, когда речь идет об анализе реальных образцов.

Плазма содержит воду, электролиты (Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ и HCO₃⁻), белки, растворенные газы, молекулы питательных элементов (глюкоза, аминокислоты) и отходы организма (мочевина и креатинин). По этой причине важно исследовать помехи определению бинафтола (10 мкМ) на угольно-пастовом электроде, модифицированном Fe₃O₄-rGO, в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0), такие как глюкоза (Glu, 5 мМ), мочевиная кислота (UA, 200 мкМ), цистеин (Cys, 250 мкМ),

Таблица 1. Аналитические параметры вольтамперометрического определения бинафтола на различных модифицированных электродах

Электрод	Аналит	Область линейности, мкМ	LOD, нМ	Ссылка
TF/GCE ¹	2-нафтол	0.8–10	200	[33]
HIF SnO ₂ /GCE ²	1-нафтол	–	5	[34]
HS-β-CD/AuNPs/HNCMS/GCE ³	1-нафтол	2–150	1	[35]
HS-β-CD/AuNPs/HNCMS/GCE	2-нафтол	2–150	1.2	[35]
DNA/GCE ⁴	1-нафтол	0.01–1.1	5	[36]
Мезо-NiCo ₂ O ₄ /CPE ⁵	1-нафтол	0.02–20	7	[37]
Мезо-NiCo ₂ O ₄ /CPE	2-нафтол	0.02–300	7	[37]
CPT-BDDE ⁶	1-нафтол	0.2–3.85	50	[38]
CPT-BDDE	2-нафтол	0.2–3.85	100	[38]
NH ₂ -SBA15/CPE ⁷	1-нафтол	0.01–1	1	[39]
P3MT-нано-Au/GCE ⁸	1-нафтол	0.7–150	100	[40]
P3MT-нано-Au/GCE	2-нафтол	0.7–150	300	[40]
Fe ₃ O ₄ -rGO/CPE	бинафтол	0.1–100	78	Настоящая работа

Примечания:

¹Стеклоуглеродный электрод, модифицированный мембраной Tosflex.²Стеклоуглеродный электрод, модифицированный нанокластерами SnO₂ с высокими индексами {2,2,1}.³Стеклоуглеродный электрод, модифицированный наночастицами золота/полыми допированными азотом углеродными микросферами, функционализированными тиолированным β-циклодекстрином.⁴Стеклоуглеродный электрод, модифицированный денатурированной ДНК.⁵Угольно-пастовый электрод, модифицированный упорядоченными мезопористыми наносферами NiCO₂O₄.⁶ Катодно-восстановленный алмазный электрод, допированный бором.⁷Угольно-пастовый электрод, функционализированный мезопористым амино-силикагелем SBA-15.⁸Стеклоуглеродный электрод, модифицированный поли(3-метилтиофен)-нано-Au.**Таблица 2.** Определение бинафтола в нескольких образцах на угольно-пастовом электроде, модифицированном Fe₃O₄-rGO

Образец	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	Средний % извлечения
Фосфатный буфер	10.00	9.87	98.7 ± 4.3
Плазма крови	10.00	10.47	104.7 ± 5.4
Инсектицид (Common)	10.00	9.28	92.8 ± 3.8

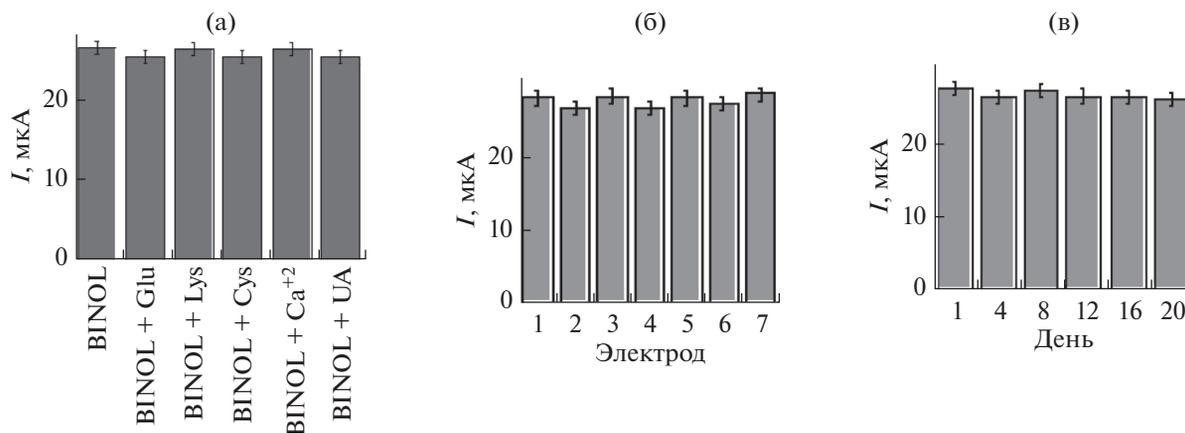


Рис. 6. (а) Определение тока окисления бинафтола (10 мкМ) в отсутствие и в присутствии различных потенциальных помех. (б) Воспроизводимость изготовления электрода для определения бинафтола в его 10 мкМ растворе. (в) Оценка стабильности сенсора при определении бинафтола (10 мкМ) за период 20 дней.

лизин (Lys, 1 мМ), Ca^{2+} (5 мМ), K^+ (5 мМ), Na^+ (130 мМ), Mg^{2+} (100 мкМ). Результаты (рис. 6а) показывают, что перечисленные соединения не мешают вольтамперометрическому определению бинафтола на угольно-пастовом электроде, модифицированном наноккомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$.

Воспроизводимость изготовления электрода для определения бинафтола можно выразить через относительное стандартное отклонение; оно равняется 4.3% при концентрации бинафтола 10 мкМ (рис. 6б). Долговременную стабильность сенсора оценивали после его хранения в течение 20 дней при температуре 4°C: снижение тока в 10 мкМ растворе бинафтола составило 6.9% (рис. 6в).

Точность предложенного метода оценивали, проводя эксперименты “введено–найдено” по извлечению введенного в раствор аналита (по методу стандартных добавок). К 0.1 М фосфатному буферному раствору, pH 7.0, добавляли известное количество чистого бинафтола, плазмы крови человека и инсектицида (Common). Были измерены средняя степень извлечения и ее относительное стандартное отклонение: соответственно, 92.8–104.7 и 3.8–5.4% (табл. 2). Эти результаты показывают, что предложенный метод способен точно определить любое малое изменение концентрации бинафтола в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан легкий метод синтеза восстановленного оксида графена (rGO) и его наноккомпозита с наночастицами Fe_3O_4 . Поверхность электрода с нанесенным наноккомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ демонстрирует интенсивное электрохимическое окисление бинафтола благодаря своей большой

удельной площади и высокой электропроводности, с наименьшей определяемой концентрацией 78 нМ и областью линейности электродной функции 0.1–100 мкМ. Этот электрохимический сенсор на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ обладает высокими чувствительностью, стабильностью и воспроизводимостью. Более того, данный подход к определению бинафтола имеет следующие преимущества: простота оборудования, отсутствие необходимости хроматографического разделения, потребность лишь в дешевых и коммерчески доступных реактивах. Все это делает его весьма перспективным для определения бинафтола в реальных образцах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., and Arrighi, L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams, *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 160, p. 265.
2. Ankireddy, A.R., Paidikondala, K., Gundla, R., Balaraju, T., Pagadala, R., and Banothu, V., Synthesis of new chiral @-бинафтол derivatives under microwave irradiation and evaluation of their antibacterial and α -glucosidase inhibitory activity, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, p. 5563.
3. Rajakumar, P., Selvam, S., Shanmugaihb, V., and Mathivanan, N., Synthesis and antibacterial activity of some novel chiral fluorophoric bicyclic macrocycles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, vol. 17, p. 5270.
4. Rajakumar, P., Raja, R., Selvam, S., Rengasamy, R., and Nagaraj, S., Synthesis and antibacterial activity of some novel imidazole-based dicationic quinolino-

- phanes, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, vol. 19, p. 3466.
5. Thirunarayanan, A., Raja, S., Mohanraj, G., and Rajakumar, P., Synthesis of chiral core based triazole dendrimers with *m*-terphenyl surface unit and their antibacterial studies, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 41778.
 6. Jayanthi, M. and Rajakumar, P., Modulation of microbiota as treatment for intestinal inflammatory disorders, *Int. J. Eng. Sci.*, 2016, vol. 3, p. 127.
 7. Vidal, M., Elie, C.R., Campbell, S., Claing, A., and Schmitzer, A.R., Amphiphilic designer nano-carriers for controlled release: from drug delivery to diagnostics, *Med. Chem. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 436.
 8. Ashok, D., Shrivani, D., Sarasija, M., and Sudershan, K., Synthesis of *Z*-di/tetra/hexa/ydrodinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*][1,6]dioxacycloalkenes via microwave-accelerated ring closing metathesis and their antimicrobial activity, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, p. 1152.
 9. Amirighadi, S., Raof, J.B., Chekin, F., and Ojani, R., A sensitive voltammetric detection of pramipexole based on 1,1,3,3-tetramethyldisilazanecarbon nanotube modified electrode, *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, vol. 75, p. 784.
 10. Hasanzadeh, M., Karimzadeh, A., Shadjiou, N., Mokhtarzadeh, A., Bagheri, L., Sadeghi, S., and Mahboob, S., Graphene quantum dots decorated with magnetic nanoparticles: synthesis, electrodeposition, characterization and application as an electrochemical sensor toward determination of some amino acids at physiological pH, *Mater. Sci. Eng. C*, 2016, vol. 68, p. 814.
 11. Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J., and Yang, W., Adsorption characteristics of acrylonitrile, *p*-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 17, p. 144.
 12. Pavagadhi, S., Tang, A.L.L., Sathishkumar, M., Loh, K.P., and Balasubramanian, R., Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments, *Water Res.*, 2013, vol. 47, p. 4621.
 13. Cai, N. and Larese-Casanova, P., Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: a comparative study with granular activated carbon and multi-walled carbon nanotubes, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2014, vol. 426, p. 152.
 14. Zhao, G.X., Li, J.X., Ren, X.M., Chen, C.L., and Wang, X.K., Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, p. 10454.
 15. Fu, Y., Wang, J.Y., Liu Q.X., and Zeng H.B., Water-dispersible magnetic nanoparticle-graphene oxide composites for selenium removal, *Carbon*, 2014, vol. 77, p. 710.
 16. Cohen-Tanugi, D. and Grossman, J.C., Water desalination across nanoporous graphene, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 3602.
 17. Hu, M. and Mi, B.X., Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol. 47, p. 3715.
 18. Gupta, V.K., Atar, N., Yola, M.L., Ustundag, Z., and Uzun, L., A novel magnetic Fe@Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds, *Water Res.*, 2014, vol. 48, p. 210.
 19. Huang, X., Wang, L.Y., Zhou, J.Z., and Gao, N.Y., Photocatalytic decomposition of bromate ion by the UV/P25-graphene processes, *Water Res.*, 2014, vol. 57, p. 1.
 20. Robinson, J.T., Perkins, F.K., Snow, E.S., Wei, Z., and Sheehan, P.E., Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, p. 3137.
 21. Anh Thu, N.T., Van Duc, H., Hai Phong, N., Duc Cuong, N., Vuong Hoan, N.T., and Quang Khieu, D., Electrochemical determination of paracetamol using Fe₃O₄/reduced graphene-oxide-based electrode, *J. Nanomater.*, 2018, vol. 2018, p. 1.
 22. Yu, L., Wu, H., and Wuetal, B., Magnetic Fe₃O₄-reduced graphene oxide nanocomposites-based electrochemical biosensing, *Nano-Micro Lett.*, 2014, vol. 6, p. 258.
 23. Fu, R. and Zhu, M., Synthesis and characterization of structure of Fe₃O₄@graphene oxide nanocomposites, *Adv. Compos. Lett.*, 2016, vol. 25, p. 143.
 24. Thangamuthu, M., Yu Hsieh, K., Kumar, P.V., and Chen, G.Y., Graphene and graphene-oxide-based nanocomposite platforms for electrochemical biosensing applications, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, p. 2975.
 25. Suhanto, R.N., Rahmawati, R., Setyorini, D.A., Noviantri, I., and Yuliart, B., Modified working electrode by magnetite nanocomposite for electrochemical sensor application, *Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 367, p. 012054.
 26. Rani, G.J., Babu, K.J., and Rajan, M.J., *Watsonia meriana* flower like Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for the highly sensitive and selective electrochemical sensing of dopamine, *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 688, p. 500.
 27. Li, L., Gao, P., Gai, S., He, F., Chen, Y., Zhang, M., and Yang, P., Ultra small and highly dispersed Fe₃O₄ nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 190, p. 566.
 28. Sun, Y., Zhang, W., Yu, H., Hou, C., Li, D., Zhang, Y., and Liu, Y., Controlled synthesis various shapes Fe₃O₄ decorated reduced graphene oxide applied in the electrochemical detection. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 638, p. 182.
 29. Zhang, X., Jiang, B., Xie, Y., and Du, F., One-pot hydrothermal synthesis of Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced lithium storage, *Indian J. Chem.*, 2014, vol. 53A, p. 265.
 30. Nikkhal, Sh., Tahermansouri, H., and Chekin F., Synthesis, characterization, and electrochemical properties of the modified graphene oxide with 4,4'-methylenedianiline, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 211, p. 323.
 31. Zareyy, B., Chekin, F., and Fathi, Sh., NiO/porous reduced graphene oxide as active hybrid electrocatalyst

- for oxygen evolution reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 333.
32. Hazhir, N., Chekin, F., Raoof, J.B., and Fathi, Sh., Porous reduced graphene oxide/chitosan-based nano-carrier for delivery system of doxorubicin, *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, p. 30729.
33. Tsai, M.Ch., Electrochemical detection of 2-naphthol at a glassy carbon electrode modified with Tosflex film, *Electroanal.*, 2007, vol. 19, p. 1315.
34. Zhao, G., Liu, M., Li, F., Qiao, J., and Zhao, S., Highly sensitive electrochemical determination of 1-naphthol based on high-index facet SnO₂ modified electrode, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 478.
35. Zhu, G., Gai, P., Yang, Y., Zhang, X., and Chen, J., Electrochemical sensor for naphthols based on gold nanoparticles/hollow nitrogen-doped carbon microsphere hybrids functionalized with SH- β -cyclodextrin, *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 723, p. 33.
36. Zhao, J., Hu, G.Z., Yang, Z.S., and Zhou, Y.Y., Determination of 1-naphthol with denatured DNA-modified pretreated glassy carbon electrode, *Anal. Lett.*, 2007, vol. 40, p. 459.
37. Zhang, J., Mei, Q., Ding, Y., Guo, K., Yang, X., and Zhao, J., Ordered mesoporous NiCo₂O₄ nanospheres as a novel electrocatalyst platform for 1-naphthol and 2-naphthol individual sensing application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 29771.
38. Brocenschi, R.F., Silva, T.A., Lourencao, B.C., Fati-bello-Filho, O., and Rocha-Filho, R.C., Use of a boron-doped diamond electrode to assess the electrochemical response of the naphthol isomers and to attain their truly simultaneous electroanalytical determination, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 243, p. 374.
39. Zheng, X., Duan, Sh., Liu, Sh., Wei, M., Xia, F., Tian, D., and Zhou, Ch., Sensitive and simultaneous method for the determination of naphthol isomers by an amino-functionalized, SBA-15-modified carbon paste electrode, *Anal. Methods*, 2015, vol. 7, p. 1.
40. Li, L., Liu, E., Wang, X., Chen, J., and Zhang, X., Simultaneous determination of naphthol isomers at poly(3-methylthiophene)-nano-Au modified electrode with the enhancement of surfactant, *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, vol. 53, p. 36.

УДК 621.78:546.34'73

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LiCoO_2 СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

© 2021 г. Р. И. Корнейков^а, В. В. Ефремов^{а, *}, В. И. Иваненко^а, К. А. Кесарев^а

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Методом золь–гель-синтеза был получен кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава. Установлены физические параметры (размер частиц, удельная площадь и удельная статическая электропроводность) исследуемых образцов и влияние на них температуры прокалики. Определено, что в электропроводность вносят свой вклад три механизма проводимости: частотно-независимый σ_0 , ионный транспорт объема образца σ_{sv} , ионный транспорт на границе электрод/ионный проводник σ_{dl} . Определены оптимальные режимы термической обработки, позволяющие сохранить высокоразвитую удельную поверхность LiCoO_2 .

Ключевые слова: кобальтат лития стехиометрического состава, термообработка, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857021050078

ВВЕДЕНИЕ

Из многообразия автономных источников тока выделяются литий-ионные аккумуляторы. Они нашли широкое применение как в устройствах массового потребления, так и в военной технике, медицине [1, 2]. Наибольшее распространение в качестве материала, из которого изготавливается катод в литий-ионных источниках питания, получил кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава [3–9]. Батарея, созданная на основе LiCoO_2 , обладает существенными преимуществами: высокой энергетической плотностью, низким саморазрядом, высоким током работы, жизненным циклом и т.д. [10–17]. При этом не прекращаются исследования по поиску как новых материалов, способных улучшить характеристики литий-ионных аккумуляторов, так и способов модификации уже используемых материалов при производстве батарей. Наиболее распространенным способом синтеза LiCoO_2 является твердофазный метод. Смесь оксида кобальта с карбонатом (гидроксидом) лития спекают долгое время при 600–900°C. Подобный способ синтеза LiCoO_2 является энергетически затратным [18]. Перспективным методом получения LiCoO_2 , устраняющим недостатки твердофазного синтеза, является золь–гель-технология. Данный технологический процесс не требует ис-

пользования высоких температур и сокращает время тепловой обработки. Однако этот способ предполагает применение дорогостоящих сильных окислителей [19, 20]. В связи с этим, цель работы заключалась в поиске более эффективного способа синтеза монофазного наноразмерного кобальтата лития (соотношение $\text{Li}^+ : \text{Co}^{3+} = 1$) с использованием золь–гель-технологии без применения дорогостоящих окислителей и исследование влияния условий синтеза на физические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На начальном этапе синтеза осуществляли перевод Co^{2+} в Co^{3+} в среде гидроксида лития ($\text{Li} : \text{Co} = 10 : 1$) путем насыщения суспензии кислородом из воздуха.

Процесс проводили при температуре 90°C, непрерывном репульпировании и барботировании. В данных условиях образуется высокогидратированный гидроксид кобальта. В результате термообработки происходила частичная потеря воды, что способствовало формированию прекурсора оксогидроксида кобальта [21]. Далее замещали ионы водорода OH^- -групп CoOON на ионы Li^+ . После чего осуществляли упаривание, прокаливание (при 500°C) и отмывку от маточного элект-

тролита. В итоге был получен монофазный кобальтат лития стехиометрического состава, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1). Рентгенофазовый анализ синтезированного LiCoO_2 осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором. Скорость съемки составляла 2 град/мин. Фазы идентифицировали, используя базу данных JCPDS.

Кроме того, был проведен химический анализ полученного продукта (мас. %): Li_2O – 15.24, Co_2O_3 – 84.72, который также подтвердил полученный нами результат. Химический анализ осуществляли, используя масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой с динамической реакционной системой “ELAN 9000 DRC-e”, а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000.

В результате нами была разработана принципиальная технологическая схема получения монофазного LiCoO_2 стехиометрического состава, приведенная на рис. 2.

Для изучения микроструктуры частиц синтезированных порошков LiCoO_2 использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 и программу ScanMaster, предназначенную для математической обработки полученных изображений и проведения измерений. Программа позволяет на изображении выделять отдельные объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. В качестве критерия нами выбрана длина объекта – максимальное из значений длин 18 проекций на прямую ориентации объекта. Удельную поверхность синтезированных материалов определяли с помощью измерителя удельной поверхности FlowSorb II 2300. Для дальнейших исследований из синтезированных порошков изготавливали таблетки с помощью гидравлического пресса при давлении 1 т/см² и спекали при 800°C в течение 1 ч.

Электрофизические свойства исследовали импедансометром Solartron-1260 в диапазоне частот 0.1–10⁷ Гц. Electroды на плоской поверхности образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины, после чего образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор.

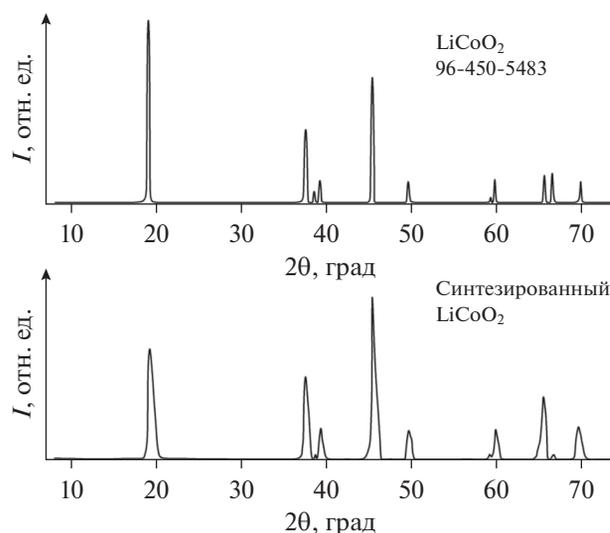


Рис. 1. Рентгенограмма LiCoO_2 стехиометрического состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты структурного исследования, полученного с помощью электронного микроскопа, показали, что размер частиц LiCoO_2 неоднороден и связан с температурой прокаливания порошков, при этом ярко выражена агломерация частиц (рис. 3). Кобальтат лития, прокаленный при 500°C в течение 1.5 ч, обладает меньшим средним размером зерна и, соответственно, имеет более развитую удельную поверхность в отличие от образца, подвергнутого термической обработке при 800°C.

Значительное уменьшение удельной поверхности является результатом увеличения среднего размера кристаллитов вследствие процессов перекристаллизации частиц LiCoO_2 , происходящих при более высокой температуре. В табл. 1 сведены данные физических характеристик образцов, прокаленных при разных температурах.

Далее нами исследовалась дисперсия комплексного импеданса кобальтата лития. Метод импеданс-спектроскопии основан на регистрации частотных зависимостей импеданса электрохимической ячейки с последующей их интерпретацией с использованием метода эквивалентных электрических схем. Если спектр достаточно сло-

Таблица 1. Физические характеристики образцов кобальтата лития

№ образца	Термообработка, °С	Характеристика LiCoO_2	
		удельная поверхность, м ² /г	средний размер частиц, нм
1	500	22.09	100
2	800	1.97	602

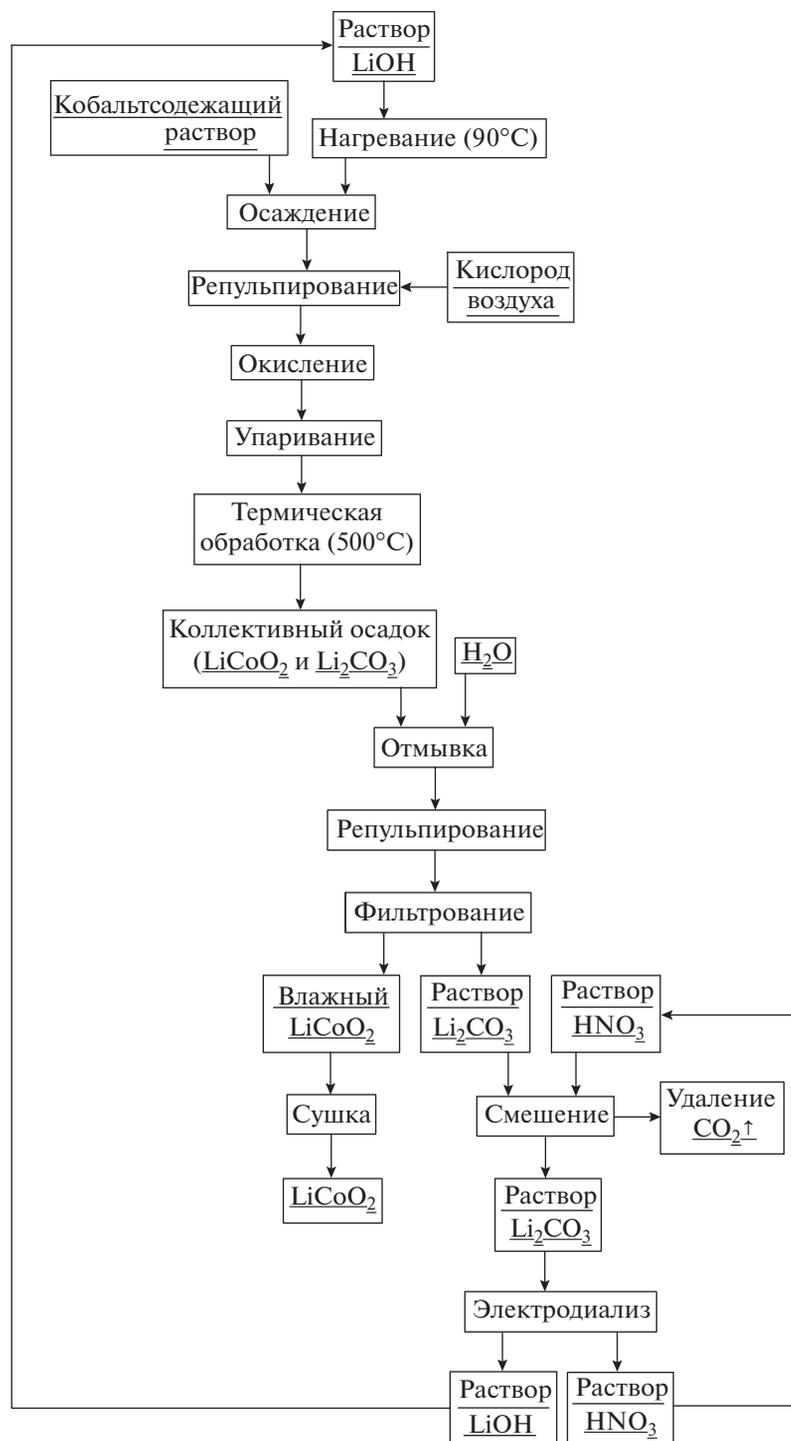


Рис. 2. Принципиальная схема получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава.

жен, то нередко его можно удовлетворительно описать несколькими схемами с различным набором параметров, что является недостатком данного метода. Таким образом, выбор электрической схемы замещения для моделирования спектров импеданса является наиболее важным моментом в интерпретации результатов.

На рис. 4 и 5 представлены годографы импеданса LiCoO_2 , прокаленного при 500°C (рис. 4) и 800°C (рис. 5), с удельными значениями составляющих импеданса по осям Om cm^2 , рассчитанными с учетом внешней поверхности частиц. Из сравнения рис. 4 и 5 видно, что комплексные $Z''Z'$ -диаграммы импеданса качественно подоб-

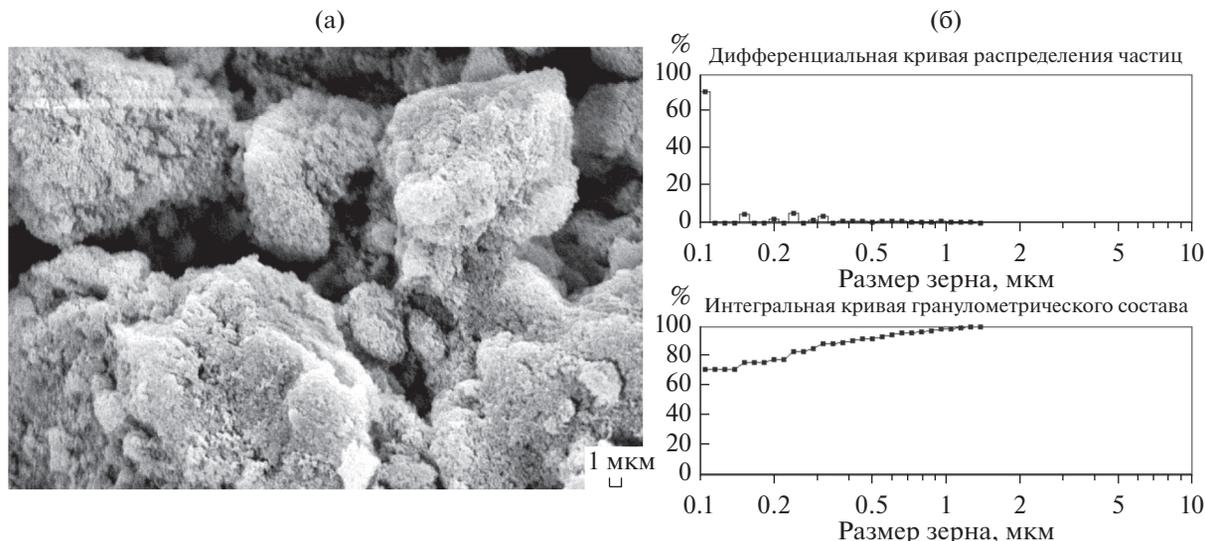


Рис. 3. Микроструктура (а) и размерный состав (б) образца LiCoO_2 , прокаленного при 500°C .

ны. На них обнаруживаются два релаксационных процесса Дебаевского типа в виде дуг полуокружностей: высокочастотный и низкочастотный. При этом дуги плохо разрешены в силу близости времен релаксаций.

В высокочастотной области спектра годографы импеданса представляют собой искаженную полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс (рис. 4, 5), которая создается параллельным RC -соединением. Исканная полуокружность может моделироваться различными схемами замещения [22–24], мы же выбрали схему, представленную на рис. 6, как в наибольшей степени отвечающую физической картине процессов и удовлетворительно моделирующую экспериментальные годографы. Подобная схема замещения использовалась для описания спектра импеданса литиевого электрода в работах [25, 26]. Выбор схемы с импедансом Варбурга представляется вполне обоснованным применительно к рассматриваемым спектрам, так как начальный участок высокочастотной области в небольшом интервале линеен, а угол наклона прямой близок к 45° , что характерно для диффузии.

В низкочастотной области спектра годографы импеданса также представляют собой искаженные дуги. Диффузия лития частично или полностью маскируется иными процессами, в том числе накоплением заряда или утечкой заряда через блокирующую границу электрода, что выражается отклонением низкочастотной прямой от 45° или ее переходом в дугу большой полуокружности. Преобладание того или иного процесса отражается в конструкции эквивалентной схемы замещения параллельным подключением к W сопротивления утечки R или емкости образца C (рис. 6).

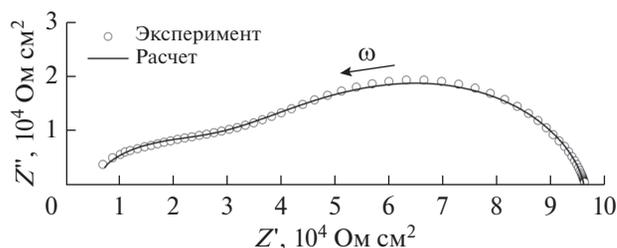


Рис. 4. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO_2 , прокаленного при 500°C . $T = 26^\circ\text{C}$.

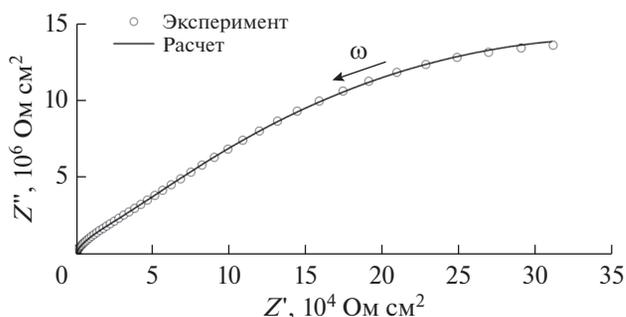


Рис. 5. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO_2 , прокаленного при 800°C . $T = 26^\circ\text{C}$.

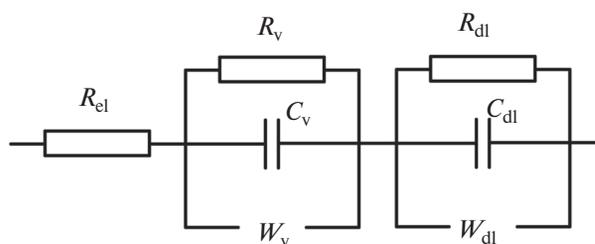


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения.

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса LiCoO_2

	R_{el} , Ом см ²	R_v , Ом см ²	R_{dl} , Ом см ²	C_v , Ф см ⁻²	C_{dl} , Ф см ⁻²	W_v , Ом см ² /с ^{1/2}	W_{dl} , Ом см ² /с ^{1/2}
500	2980	4×10^4	5.7×10^4	2.4×10^{-13}	3×10^{-10}	5.2×10^7	8.4×10^6
800	5069	3.7×10^6	6.5×10^7	1×10^{-12}	9.5×10^{-12}	4.9×10^8	2.8×10^8

Таким образом, мы полагаем, что высокочастотная дуга характеризует процессы, происходящие в объеме исследуемых образцов, а низкочастотная связана с процессами, протекающими в приэлектродной области. Поскольку процесс ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах. Кроме того, из рис. 4 видно, что часть полукруга, относящаяся к высокочастотному релаксационному процессу, выходит не из нуля, что свидетельствует о наличии в образце частотно-независимой проводимости (наиболее вероятно, что данными носителями являются свободные электроны). Исходя из теории электрических цепей зависимость $Z^*(\omega)$ достоверно аппроксимирует эквивалентная схема, представленная на рис. 6.

Параметры результатов обработки диаграмм импедансов с помощью эквивалентных схем замещения приведены в табл. 2.

Для подтверждения предположения о том, что низкочастотный релаксационный процесс связан с образованием двойного электрического слоя, была исследована дисперсия реальной части диэлектрической проницаемости (рис. 7). Значительная дисперсия диэлектрической проницаемости при наличии ионной проводимости в гетерогенных

системах обычно обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла–Вагнера. Носители заряда накапливаются на границах компонента и дают вклад в поляризацию, т.е. приводят к увеличению диэлектрической проницаемости материалов. В керамических материалах такой вклад пропорционален объему границ электрод–композит [27].

Действительно, как видно из рис. 6, в области низких частот значения реальной части диэлектрической проницаемости достигают высоких значений ($\sim 10^4$ – 10^5 в зависимости от температуры прокалики), следовательно, предположение об образовании двойного электрического слоя подтверждается.

Сравнивая значения, приведенные в табл. 2, видно, что собственная удельная ионная проводимость σ_v LiCoO_2 , прокаленного при 500°C , существенно выше (на два порядка) в сравнении с LiCoO_2 , прокаленным при 800°C . Таким образом можно сделать вывод, что повышение температуры прокалики оказывает существенное влияние на собственную ионную проводимость LiCoO_2 вследствие процессов перекристаллизации и увеличения среднего размера зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами была разработана технологическая схема, согласно которой был синтезирован LiCoO_2 стехиометрического состава. Разработанная нами методика синтеза на основе золь–гель-технологии позволила отказаться от применения дорогостоящих окислителей и высокотемпературной прокалики. Были определены оптимальные режимы синтеза для получения наноразмерного LiCoO_2 стехиометрического состава, обладающего оптимальными физическими характеристиками. Методом импеданс-спектроскопии были проведены электрофизические исследования LiCoO_2 . Обнаружено, что три механизма проводимости вносят свой вклад в электропроводность: частотно-независимый (электронная) σ_{el} , собственная ионная проводимость σ_v и ионный транспорт на границе электрод/ионный проводник σ_{dl} . Определены параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса LiCoO_2 . Установлено, что повышение температу-

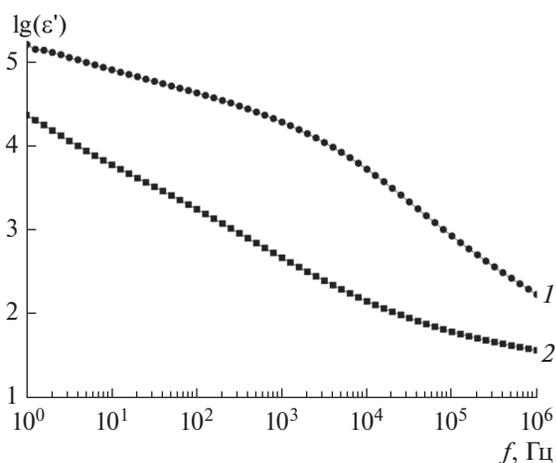


Рис. 7. Дисперсия реальной части диэлектрической проницаемости при комнатной температуре: 1 – температура прокалики 500°C , 2 – температура прокалики 800°C .

ры прокаливания исходного образца уменьшает величину собственной ионной проводимости кобальтата лития.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 826. [Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, p. 826.] <https://doi.org/10.1070/RCR4497>
2. Abe, T. and Koyama, T., Thermodynamic modeling of the LiCoO₂-CoO₂ pseudo-binary system, *Calphad: Comp. Coupl. Phase Diag. Thermochem.*, 2011, vol. 35, p. 209. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.006>
3. Deng, Y., Kang, T., Ma, Z., Tan, X., Song, X., Wang, Z., Pang, P., Shu, D., Zuo, X., and Nan, J., Safety influences of the Al and Ti elements modified LiCoO₂ materials on LiCoO₂/graphite batteries under the abusive conditions, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 295, p. 703. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.010>
4. Chao, D., Wang, L., Shen, W., and Guo, S., Effects of the lateral sizes and basal plane structure of graphene on the electrochemical properties of LiCoO₂, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 785, p. 557. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.126>
5. Bezza, I., Luais, E., Ghamouss, F., Zaghriou, M., Tran-van, F., and Sakai, J., LiCoO₂ with double porous structure obtained by electrospray deposition and its evaluation as an electrode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 805, p. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.062>
6. Yoon, M., Lee, S., Lee, D., Kim, J., and Moon, J., All-solid-state thin film battery based on well-aligned slanted LiCoO₂ nanowires fabricated by glancing angle deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 412, p. 537. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.268>
7. Yasuhara, S., Yasuia, S., Teranishib, T., Yoshikawa, Y., Taniyama, T., and Itoh, M., The effects of BaTiO₃ nanodots density support on epitaxial LiCoO₂ thin-film for high-speed rechargeability, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 109, p. 106604. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106604>
8. Silva, S.P., Sita, L.E., Santos, C.S., and Scarminio, J., Effects on the phases and crystalline structures of LiCoO₂ cathode under thermal treatments up to 400°C, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 810, p. 151933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151933>
9. Meng, Q., Zhang, Y., and Dong, P., A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO₂ batteries: Process optimization and kinetics aspects, *Waste Manage. (Oxford)*, 2018, vol. 71, p. 372. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.030>
10. Xu, N., Zhou, H., Liao, Y., Li, G., Xu, M., and Li, W., A facile strategy to improve the cycle stability of 4.45 V LiCoO₂ cathode in gel electrolyte system via succinonitrile additive under elevated temperature, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 341, p. 115049. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115049>
11. Santosa, C.S., Alvesa, J.C., Silva, S.P., Sita, L.E., Silva, P.R.-C., Almeida, L.C., and Scarminio, J., A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO₂ from spent mobile phone batteries, *J. Hazard. Mater.*, 2019, vol. 362, p. 458. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.039>
12. Chao, D., Wang, L., Shen, W., and Guo, S., Effects of the lateral sizes and basal plane structure of graphene on the electrochemical properties of LiCoO₂, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 785, p. 557. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.126>
13. HakanYudar, H., Pat, S., Özen, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoglu, C., Korkmaz, S., and Pat, Z., Microstructural, surface and electrochemical properties of the nano layered LiCoO₂ thin film cathode for Li ion battery, *Vacuum*, 2018, vol. 152, p. 248. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.043>
14. Wang, F., Jiang, Y., Lin, S., Wang, W., Hu, C., Wei, Y., Mao, B., and Liang, C., High-voltage performance of LiCoO₂ cathode studied by single particle microelectrodes influence of surface modification with TiO₂, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 295, p. 1017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.050>
15. Niemöller, A., Jakesa, P., Eichela, R.-A., and Granwehra, J., In operando EPR investigation of redox mechanisms in LiCoO₂, *Chem. Phys. Lett.*, 2019, vol. 716, p. 231. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.12.022>
16. Hu, S., Wang, C., Zhou, L., Zeng, X., Shao, L., Zhou, J., Zhou, C., Huang, C., Xi, X., and Yang, L., Hydrothermal-assisted synthesis of surface aluminum-doped LiCoO₂ nanobricks for high-rate lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, p. 14995. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.128>
17. Lim, J., Choi, A., Kim, H., Doo, S.W., Park, Y., and Lee, K.T., In situ electrochemical surface modification for high-voltage LiCoO₂ in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, p. 162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.011>
18. Махонина, Е.В., Первов, В.С., Дубасова, В.С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 1075. [Makhonina, E.V., Pervov, V.S., and Dubasova, V.S., Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, vol. 73, p. 991.] <http://doi.org/10.1070/RC2004v073n10ABEH000896>
19. Porthaul, H., Le Cras, F., and Franger, S., Synthesis of LiCoO₂ thin films by sol/gel process, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 6262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.058>
20. Zhu, C., Yang, C., Yang, W.-D., Hsieh, C.-Y., Ysai, H.-M., and Chen, Y.-S., High performances of ultrafine and layered LiCoO₂ powders for lithium batteries by a novel sol-gel process, *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 496, p. 703. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.178>

21. Третьяков, Ю.Д., Мартыненко, Л.И. Григорьев, А.Н., Цивадзе, А.Ю. *Неорганическая химия*, М.: Химия, Т. I, 2001. С. 378. [Tret'yakov, Yu.D., Martynenko, L.I., Grigoriev, A. N., and Tsivadze, A. Yu., *Inorganic chemistry (in Russian)*, Moscow: Chemistry, vol. I, 2001, p. 378–442.]
22. Levi, M.D. and Aurbach, D., Impedance of a Single Intercalation Particle and of Non-Homogeneous, Multilayered Porous Composite Electrodes for Li-ion Batteries, *J. Phys. Chem.*, 2004, vol. 108, p. 11693. <https://doi.org/10.1021/jp0486402>
23. Umeda, M., Dokko, K., Fujita, Y., Mohamedi, M., Uchida, I., and Selman, J.R., Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 885. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00799-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00799-X)
24. Wang, C., Appleby, A.J., and Little, F.E., Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 1793. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00782-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00782-9)
25. Ivanishchev, A.V., Gridina, N.A., Rybakov, K.S., Ivanishcheva, I.A., and Dixit, A., Structural and electrochemical investigation of lithium ions insertion processes in polyanionic compounds of lithium and transition metals, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 860, p. 113894. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113894>
26. Чуриков, А.В., Иванищев, А.В., Иванищева, И.А., Гамаюнова, И.М., Запис, К.В., Сычева, В.О. Процессы внедрения лития в тонкопленочные литий-оловянные и литий-углеродные электроды. Исследование методом импедансной спектроскопии. *Электрохим. энергетика*. 2007. № 4(7). С. 169.
27. Baryshnikov, S., Stukova, E., and Koroleva, E., Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaN}\text{O}_2)_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$, *Composites Part B*, 2014, vol. 66, p. 190. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.005>

УДК 544.076.34, 544.725.2, 543.552

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНОГО ДИФФУЗИОННОГО ТОКА В СИСТЕМАХ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2021 г. Н. А. Кононенко^а, О. А. Демина^а, Н. В. Лоза^{а, *}, С. В. Долгополов^б, С. В. Тимофеев^с

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

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

^сОАО «Пластполимер», Полустровский просп., 32, Санкт-Петербург, 195197 Россия

*e-mail: nata_loza@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Выполнена теоретическая оценка величины предельного диффузионного тока в электромембранной системе по уточненному уравнению Пирса с использованием различных модельных подходов для расчета числа переноса противоиона в мембране и дифференциального коэффициента ее диффузионной проницаемости. Для этого использованы экспериментальные данные по удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, а также кажущимся числам переноса противоионов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК с различной удельной влагоемкостью в широкой области концентраций раствора хлорида натрия. Проведен анализ особенностей применения разных подходов и моделей к оценке параметров мембраны, необходимых для расчета электродиффузионных характеристик и величины предельного диффузионного тока. Показана возможность адекватной теоретической оценки величины предельного диффузионного тока для ионообменных мембран, модифицированных допантами органической и неорганической природы, что позволяет на основании сравнительно простых измерений транспортных характеристик модифицированных ионообменных мембран предсказать эффективность их использования в электромембранных процессах.

Ключевые слова: перфторированная сульфокатионитовая мембрана, предельный диффузионный ток, электропроводность, диффузионная проницаемость, число переноса иона, модифицирование, моделирование

DOI: 10.31857/S0424857021050066

ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные технологии получения, выделения и концентрирования ценных компонентов из растворов, очистки природных, сточных и технических вод различного назначения позволяют решить такие проблемы, как возврат ценных веществ в производство и создание замкнутых технологических циклов. Величина предельного диффузионного тока в электромембранной системе является ключевой характеристикой, определяющей результативность применения мембран в электродиализе, поскольку позволяет найти оптимальные условия проведения процесса с максимальной эффективностью и минимальными энергозатратами. Использование ионообменных мембран не только для обессоливания, но и для концентрирования растворов электролитов, а также в процессах хлорно-щелочного электролиза требует оценки предельного диффузионного тока

в широком диапазоне концентраций растворов электролитов [1–5]. Получить информацию об этом параметре можно из поляризационной кривой, измеренной методом мембранной вольтамперометрии [6–8]. Однако не всегда удается реализовать возможность экспериментального определения величины предельного диффузионного тока, особенно в широком интервале концентраций растворов электролитов. Анализ литературы показывает, что диапазон концентраций, в которых измеряются вольт-амперные кривые, составляет от 5×10^{-4} до 5×10^{-1} М, при этом наиболее часто используются концентрации от 2×10^{-2} до 1×10^{-1} М [9–19]. Поэтому необходимо иметь способ адекватной теоретической оценки этой величины в электромембранной системе. Это особенно важно в случае модифицированных ионообменных мембран, поскольку позволяет предсказать степень влияния модификатора на эффективность

использования этих образцов в электромембранных процессах.

Несмотря на большой интерес к исследованию поляризационного поведения ионообменных мембран [20–23], в том числе и модифицированных компонентами органической и неорганической природы, вопрос о возможности теоретической оценки параметров вольт-амперной кривой с учетом не только внешних, но и внутренних факторов детально не изучен. Большинство работ посвящено исследованию явлений, протекающих в сверхпредельных токовых режимах, при этом наиболее изучено влияние состояния поверхности мембран на развитие сопряженных эффектов концентрационной поляризации и толщину диффузионного слоя [24–30]. В то же время роль электротранспортных характеристик мембран, а также особенностей их структуры до сих пор не выявлена. Согласно формуле Пирса, при расчете предельного тока из внутренних факторов учитывается только число переноса противоионов, характеризующее селективность мембраны. В работе Гнусина Н.П. и соотр. [31] было убедительно показано, что диффузионная проницаемость структурно-неоднородных ионообменных мембран также влияет на величину предельного тока.

Целью данной работы является исследование возможности применения различных модельных подходов для расчета электродиффузионных характеристик ионообменных мембран и адекватной теоретической оценки величины предельного диффузионного тока.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для расчета плотности предельного тока (i_{lim}) можно использовать уточненное уравнение Пирса [31], учитывающее не только концентрацию раствора (C), коэффициент диффузии электролита (D), толщину диффузионного слоя (δ) и число переноса противоиона в мембране (t_i^*) и в растворе (t_i), но и проницаемость (P^*) и толщину мембраны (l):

$$i_{\text{lim}} = \frac{DCF}{(t_i^* - t_i)\delta} + \frac{P^*FC}{(t_i^* - t_i)l}. \quad (1)$$

Необходимые для расчета величины i_{lim} значения t_i и D можно взять из справочников. Значения электромиграционного, или истинного числа переноса противоионов в мембране t_i^* и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости P^* , которые невозможно измерить экспериментально, можно рассчитать различными способами.

Расчет истинного числа переноса противоионов в катионообменной мембране t_+^* можно выполнить тремя способами: по уравнению Скачар-

да, с использованием параметров расширенной трехпроводной модели и на основании электродиффузионных коэффициентов противоионов и коионов. Для расчета по уравнению Скачарда [32]

$$t_+^* = t_{+\text{app}} + m_{\pm} M_w t_w \quad (2)$$

необходимо располагать экспериментально полученными концентрационными зависимостями кажущихся чисел переноса противоионов ($t_{+\text{app}}$) и чисел переноса воды (t_w). В уравнении (2) M_w — молярная масса воды, 18 г/моль; m_{\pm} — средняя моляльность раствора.

Другую возможность оценить селективность мембраны дает расширенная трехпроводная модель проводимости ионообменных материалов. В рамках этой модели можно рассчитать доли тока, протекающего через различные структурные фрагменты набухшей мембраны: последовательно через гель и раствор, только через гель и только через раствор (параметры a , b и c , соответственно) [33, 34]. Поскольку перенос коионов, снижающий селективность мембраны, может осуществляться только по каналу, заполненному равновесным раствором (модельный параметр c), рассчитать электромиграционное число переноса противоионов можно по уравнению [35]:

$$t_+^* = 1 - \frac{t_c}{K_m}, \quad (3)$$

где $K_m = \frac{\kappa_m}{\kappa}$ — электропроводность мембраны, измеренная на переменном токе (κ_m), нормированная на электропроводность раствора (κ) при данной концентрации; t_c — число переноса коиона в растворе. Для расчета истинного числа переноса этим способом необходимо экспериментально получить только одну зависимость κ_m от концентрации равновесного раствора (C).

Третий способ расчета истинного числа переноса противоионов в катионообменной мембране связан с использованием электродиффузионных коэффициентов противоионов $L_+^*(C)$ и коионов $L_-^*(C)$, зависящих от концентрации раствора:

$$t_+^*(C) = \frac{L_+^*(C)}{L_+^*(C) + L_-^*(C)}. \quad (4)$$

Электродиффузионные коэффициенты рассчитываются по формулам [36]:

$$L_+^*(C) = \frac{\kappa_m^d(C)}{2F^2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{2P^*(C)CF^2}{RT\kappa_m^d(C)\pi_{\pm}}} \right], \quad (5)$$

$$L_-^*(C) = \frac{\kappa_m^d(C)}{2F^2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2P^*(C)CF^2}{RT\kappa_m^d(C)\pi_{\pm}}} \right], \quad (6)$$

где κ_m^d — электропроводность мембраны, измеренная на постоянном токе; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; π_{\pm} — поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность раствора:

$$\pi_{\pm} = 1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C}. \quad (7)$$

В уравнении (7) γ_{\pm} — средний коэффициент активности электролита. Для расчета истинного числа переноса этим способом необходимо располагать экспериментально полученными концентрационными зависимостями удельной электропроводности на переменном токе и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны.

Электропроводность мембраны на постоянном токе κ_m^d рассчитывается по формуле [37]:

$$\kappa_m^d = \kappa_m^{f_2}, \quad (8)$$

где f_2 — объемная доля раствора в набухшей мембране; t_+ — число переноса противоиона в растворе.

Расчет дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости можно осуществить двумя способами [38]. Первый способ основан на использовании уравнения связи между интегральным (P_m) и дифференциальным (P^*) коэффициентами диффузионной проницаемости:

$$P^* = P_m \beta, \quad (9)$$

где $\beta = \frac{\lg j}{\lg C}$ — угловой наклон диффузионного потока (j) от концентрации диффундирующего в воду раствора в билогарифмических координатах. В этом случае необходимо располагать экспериментально измеренной концентрационной зависимостью диффузионного потока, из которой находится параметр β и рассчитывается величина интегрального коэффициента диффузионной проницаемости:

$$P_m = \frac{j l}{C}, \quad (10)$$

где l — толщина мембраны; C — концентрация диффундирующего в воду раствора электролита.

Другой способ заключается в расчете величины P^* в рамках двухфазной модели проводимости структурно-неоднородной мембраны по уравнению [39]:

$$P^* = \left[f_1 (GC)^{\alpha} + f_2 D^{\alpha} \right]^{1/\alpha}, \quad (11)$$

где f_1 и f_2 — объемные доли гелевой фазы и межгелевого раствора соответственно ($f_1 + f_2 = 1$); α — параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз и изменяющийся от +1 до -1 в случае параллельного и последовательного со-

единения проводящих фаз соответственно; C — концентрация равновесного раствора; G — комплексный параметр, характеризующий диффузионные свойства гелевой фазы: $G = k_D \bar{D}_- / \bar{Q}$, $\bar{Q} = Q / f_1$, Q и \bar{Q} — обменная емкость мембраны и гелевой фазы соответственно; k_D — константа не-обменной сорбции Доннана; \bar{D}_-, D — коэффициенты диффузии коионов в фазе геля и соли в растворе.

Для использования этого уравнения необходимо располагать набором транспортно-структурных параметров мембраны: f_1 (или f_2), α и G , которые для ряда ионообменных мембран имеются в литературе [40–42]. В набор транспортно-структурных параметров мембраны входит также электропроводность гелевой фазы мембраны κ_{iso} , что открывает возможность рассчитать и концентрационную зависимость удельной электропроводности мембраны по уравнению:

$$\kappa_m = \left[f_1 \kappa_{iso}^{\alpha} + f_2 \kappa^{\alpha} \right]^{1/\alpha}, \quad (12)$$

или уравнению:

$$\kappa_m = \kappa_{iso}^{f_1} \kappa^{f_2}. \quad (13)$$

Уравнение (13) вытекает из уравнения (12) в случае $\alpha \rightarrow 0$ [7, 43]. Далее полученные значения κ_m можно обработать в рамках расширенной трехпроводной модели и оценить селективность мембраны по уравнению (3).

Зная набор транспортно-структурных параметров, можно оценить также и селективность мембраны по уравнению (4), рассчитав электродиффузионные коэффициенты противоионов $L_+^*(C)$ и коионов $L_-^*(C)$ по формулам (5) и (6), при этом для расчета величин P^* и κ_m^d использовать уравнения (11), (12) и (8).

Комбинация различных подходов для расчета величин t_+^* и P^* представлена на рис. 1. Вариант 1 предполагает расчет обеих величин P^* и t_+^* в рамках двухфазной модели проводимости с использованием транспортно-структурных параметров мембраны. В отличие от этого в варианте 2 значения t_+^* рассчитываются с помощью электродиффузионных коэффициентов, найденных с использованием значений электропроводности, определенной экспериментально. В варианте 3 расчет обеих величин P^* и t_+^* проводится на основании экспериментальных данных по концентрационным зависимостям удельной электропроводности и диффузионной проницаемости. Вариант 4 позволяет рассчитать величину предельного тока с использованием значений P^*

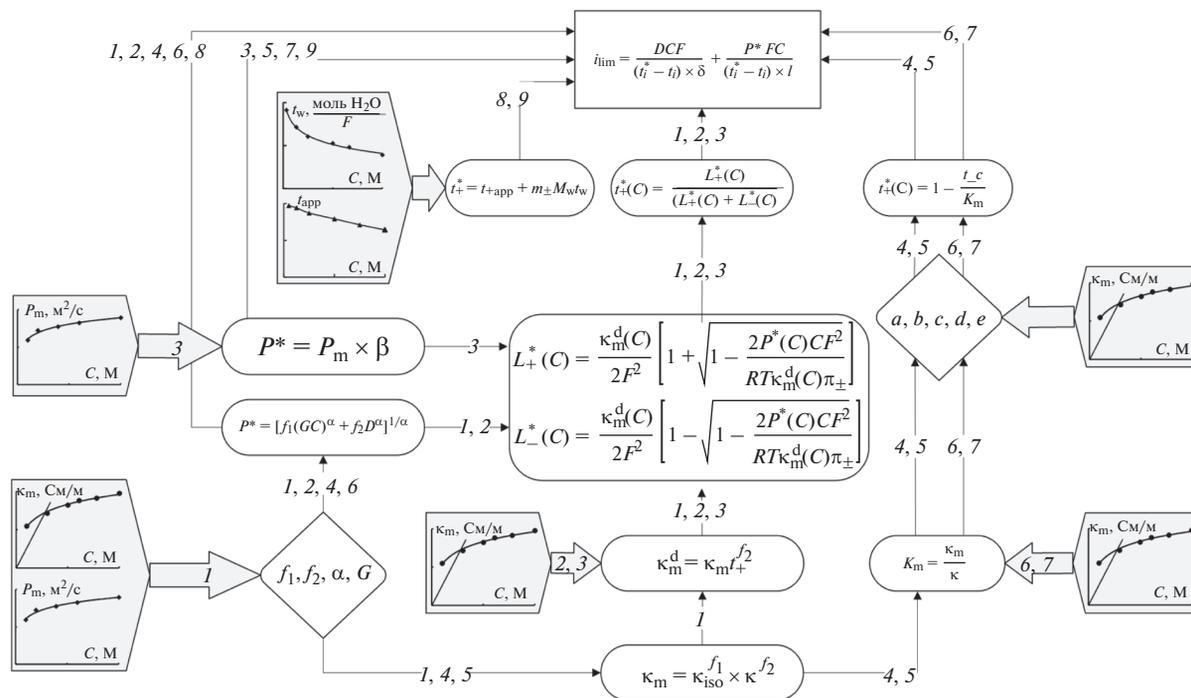


Рис. 1. Схема расчета плотности предельного тока с использованием различных модельных подходов для оценки истинного числа переноса противополонов в мембране и дифференциального коэффициента ее диффузионной проницаемости (номера, указанные на рисунке, соответствуют вариантам расчета, описанным в тексте).

и κ_m , найденных в рамках двухфазной модели проводимости, а t_+^* — в рамках трехпроводной модели. Вариант 5 отличается от предыдущего использованием для расчета предельного тока значений P^* , найденных из экспериментальных данных. В варианте 6, наоборот, значения P^* рассчитываются в рамках двухфазной модели проводимости, а для расчета t_+^* в рамках трехпроводной модели используются экспериментально определенные значения κ_m . Вариант 7 позволяет рассчитать величину предельного тока с использованием значений P^* и κ_m , найденных из экспериментальных данных, а t_+^* — в рамках трехпроводной модели. В вариантах 8 и 9 величина t_+^* рассчитывается по уравнению Скачарда с использованием экспериментально полученных концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости мембраны и ее потенциометрических чисел переноса, а величина P^* рассчитывается в рамках двухфазной модели проводимости (вариант 8) или из экспериментальных данных (вариант 9). В данной работе использовались все описанные способы теоретической оценки величин t_+^* и P^* , необходимых для расчета величины предельного тока по уравнению (1).

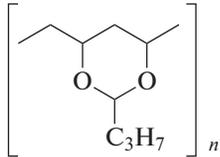
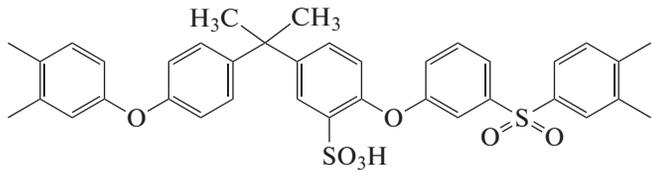
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК с близкими значениями обменной емкости в сухом состоянии (Q), но разным влагосодержанием (W , $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{сух}$) и, как следствие, различной удельной влагоемкостью, представляющей собой усредненное количество молей воды, приходящееся на 1 моль ионогенных групп (n , моль H_2O /моль). Выбор данных образцов обусловлен тем, что влагосодержание мембраны оказывает существенное влияние на ее электро-транспортные свойства. Мембраны с различным влагосодержанием получали в результате обработки исходного образца МФ-4СК-1 органическим растворителем, смешивающимся с водой, при температуре выше температуры стеклования иономера. Для указанного образца температура стеклования составляла 110°C . В качестве растворителя использовали этиленгликоль. Величина влагосодержания мембраны регулировалась временем ее обработки — от 10 с до 3 мин. Растворитель удаляли нагреванием мембран в деионизованной воде при 100°C , при этом воду трижды заменяли на свежую порцию. Физико-химические характеристики исследованных мембран представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены характеристики образца МФ-4СК-4, который ис-

Таблица 1. Физико-химические характеристики мембран МФ-4СК в 0.1 М растворе NaCl

Образец	<i>l</i> , мкм	<i>Q</i> , ммоль/Γ _{сух}	<i>W</i> , г _{H₂O} /Γ _{сух}	<i>n</i> , моль H ₂ O/моль
МФ-4СК-1	210 ± 5	0.78	0.159	11.3
МФ-4СК-2	230 ± 3	0.78	0.284	20.2
МФ-4СК-3	270 ± 8	0.78	0.512	36.5
МФ-4СК-4	310 ± 4	0.71	0.254	19.9

Таблица 2. Объекты исследования

Перфторированная мембрана МФ-4СК	$\left(\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_n \text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\left(\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O} \right)_m \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3^- \text{H}^+$
Модифицирующие добавки	
Поливинилбутираль	
Сульфированный полисульфон	
Кислый фосфат циркония	Zr(HPO ₄) ₂

пользовался для экспериментальной проверки теоретических расчетов величины *i*_{lim}.

Проверка возможности теоретической оценки предельного тока выполнена также для образцов МФ-4СК, модифицированных допантами органической и неорганической природы (табл. 2). В качестве органических веществ использовались поливинилбутираль (ПВБ), который является гидрогелем и способен удерживать воду в структуре мембраны, а также сульфированный полисульфон (СПС), который является ионообменником

(*Q* = 2.00 ммоль/Γ_{сух}). Изготовление мембран осуществлялось методом полива с использованием 10% по весу раствора сополимера Ф-4СК в диметилформамиде и 5% по весу растворов СПС и ПВБ в воде [44]. Совмещение полимеров осуществляли путем перемешивания соответствующих растворов при комнатной температуре в течение 30 мин. После этого полученный раствор фильтровали в вакууме через капроновый фильтр, наливали на стекло с ограничивающей рамкой и помещали в термостат для удаления растворителя.

Таблица 3. Физико-химические характеристики исходных и модифицированных перфторированных мембран

№	Мембрана	l , мкм	Q , ммоль/Г _{сух}	W , Г _{H₂O} /Г _{сух}	n , моль H ₂ O/моль
Поливные мембраны					
1	МФ-4СК	62 ± 3	0.98	0.311	17.6
2	МФ-4СК/ПБ	55 ± 3	0.93	0.360	21.5
3	МФ-4СК/СПС	65 ± 5	1.03	0.330	17.8
4	МФ-4СК/КФЦ	61 ± 2	2.84	0.348	6.8
Экструзионные мембраны					
5	МФ-4СК	85 ± 5	0.93	0.260	15.5
6	МФ-4СК/КФЦ	105 ± 5	1.20	0.314	9.0

Количество введенных модифицирующих добавок составляло 5% от веса мембранного полимера.

В качестве минерального допанта использовался неорганический ионообменник – кислый фосфат циркония (**КФЦ**). Гибридные мембраны, модифицированные **КФЦ**, готовились аналогичным способом. На первой стадии осуществлялось совмещение водного раствора хлороксида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с раствором перфторсульфокислоты **Ф-4СК**. После получения пленки ее помещали в раствор фосфорной кислоты для осаждения кислого фосфата циркония $Zr(HPO_4)_2$. В исследованном образце количество введенной добавки **КФЦ** составляло 18% от веса мембранного полимера.

Мембрана **МФ-4СК**, модифицированная **КФЦ**, была также получена на основе экструзионной мембраны. Для этого мембрана **МФ-4СК** в H^+ -форме выдерживалась в водном растворе этанола, а затем в растворе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, после чего помещалась в раствор фосфорной кислоты для осаждения **КФЦ**. Все образцы получены в ОАО “Пластполимер” специально для применения в твердотельных топливных элементах и мембранных электролизерах. В табл. 3 представлены физико-химические характеристики исходных и модифицированных перфторированных мембран. Значения обменной емкости образцов **МФ-4СК/ПБ** и **МФ-4СК/СПС** были рассчитаны, исходя из состава мембраны; обменная емкость образцов **МФ-4СК/КФЦ** была определена экспериментально путем титрования выделившихся H^+ -ионов при реакции нейтрализации щелочью.

Для экспериментальной проверки теоретических расчетов величины i_{lim} выполнено измере-

ние вольт-амперных характеристик (**ВАХ**) мембран **МФ-4СК** в диапазоне концентраций растворов хлорида натрия 0.01–0.1 М. Измерение **ВАХ** осуществлялось в четырехкамерной ячейке [45] с двумя поляризуемыми платиновыми электродами, с помощью которых на систему подавался ток с постоянной скоростью развертки 1×10^{-4} А/с. Регистрация мембранного потенциала проводилась в режиме реального времени с частотой дискретизации 1 раз в секунду с помощью измерительных хлоридсеребряных электродов, подведенных к поверхности ионообменной мембраны и подключенных к потенциостату-гальваностату Autolab PGSTAT302N. Постоянная скорость циркуляции раствора в ячейке 14 мл/мин обеспечивалась многоканальным перистальтическим насосом. Величина предельного тока определялась методом касательных в программе Microsoft Excel.

Для нахождения параметров расширенной трехпроводной модели была определена удельная электропроводность ионообменных мембран в широкой области концентраций раствора хлорида натрия от 0.05 до 3 М. Удельная электропроводность мембран (κ_m , См/м) рассчитывалась на основании измерения активной части импеданса мембраны ртутно-контактным методом. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости P_m определялся в двухкамерной ячейке при диффузии растворов хлорида натрия различной концентрации через мембрану в воду по методике, подробно описанной в [40]. Кажущиеся числа переноса ионов в мембранах определялись потенциометрическим методом в двухкамерной ячейке в условиях циркуляции раствора, концентрация которого по обе стороны мембраны отли-

Таблица 4. Транспортно-структурные параметры мембран МФ-4СК с различной удельной влагоемкостью

Мембрана	κ_{iso} , См/м	f_2	α	$G \times 10^{15}$, м ⁵ /(моль с)	β	c
МФ-4СК-1	0.635	0.12	0.293	1.50	1.40	0.006
МФ-4СК-2	0.933	0.13	0.283	8.38	1.51	0.003
МФ-4СК-3	1.310	0.20	0.361	61.20	1.43	0.026

чалась в 2 раза. Измерение мембранного потенциала осуществлялось с помощью хлоридсеребряных электродов. Электроосмотическая проницаемость мембран, необходимая для расчета истинных чисел переноса противоионов в мембранах по уравнению Скачарда, определялась объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими обратимыми хлоридсеребряными электродами и горизонтально расположенными измерительными капиллярами [26]. Погрешность экспериментального определения электротранспортных характеристик мембран не превышала 5%.

Для расчетов использовались характеристики раствора хлорида натрия, приведенные в справочной литературе: табличные значения удельной электропроводности [46, 47], коэффициентов диффузии, средних коэффициентов активности [47, 48], а также чисел переноса ионов [47] в широком диапазоне концентраций раствора NaCl. В случае отсутствия значения характеристики при некоторой концентрации эта величина определялась на основании полинома, описывающего концентрационную зависимость этого свойства. При расчете коэффициентов активности и поправочного коэффициента π_{\pm} , учитывающего неидеальность раствора, приведенные в справочной литературе молярные концентрации пересчитывались в молярные с учетом плотности раствора хлорида натрия при 20°C [46].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЕЛИЧИНЫ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА ДЛЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ ВЛАГОЕМКОСТЬЮ

Для оценки диапазона концентраций раствора NaCl, в котором возможна корректная оценка величин t_+^* и P^* каждым из приведенных на рис. 1 вариантом расчета, использованы экспериментальные данные по концентрационным зависимостям удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, чисел переноса противоионов

и воды в перфторированных мембранах МФ-4СК с различной влагоемкостью в широком интервале концентраций раствора NaCl. На рис. 2а–2г сплошными линиями, соединяющими точки, показаны экспериментальные данные, а пунктирными – результаты расчета. Расчет концентрационных зависимостей электропроводности мембран (рис. 2а) проводился по уравнению (13), дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости (рис. 2б) – по уравнению (11), истинных чисел переноса ионов (рис. 2в) – по уравнению Скачарда (2) с использованием экспериментальных данных по числам переноса воды (рис. 2г).

Транспортно-структурные параметры мембран, необходимые для расчета P^* , κ_m и t^* с использованием вариантов расчета 1–9 и найденные из концентрационной зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, представлены в табл. 4.

В расчетах величины i_{lim} различными вариантами значение δ составляло 2.5×10^{-4} м, которое было найдено из формулы Пирса, при этом использовалась величина i_{lim} , определенная из экспериментально измеренной вольт-амперной кривой.

Сопоставление результатов теоретических расчетов величин удельной электропроводности и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости с их экспериментальными значениями позволило выявить диапазон концентраций раствора NaCl, в котором возможна корректная оценка величин t_+^* и P^* каждым из приведенных на рис. 1 вариантом расчета. Так, вариант 1 с использованием двухфазной модели проводимости может быть реализован только в области концентраций, которой ограничено применение этой модели, то есть до величины, соответствующей максимальному значению удельной электропроводности на ее концентрационной зависимости, как это было показано в работе [49]. Это 0.5 М для мембраны МФ-4СК-3 и 1 М для остальных мембран с меньшей удельной влагоемкостью. Рассчитать i_{lim} в наибольшем диапазоне concentra-

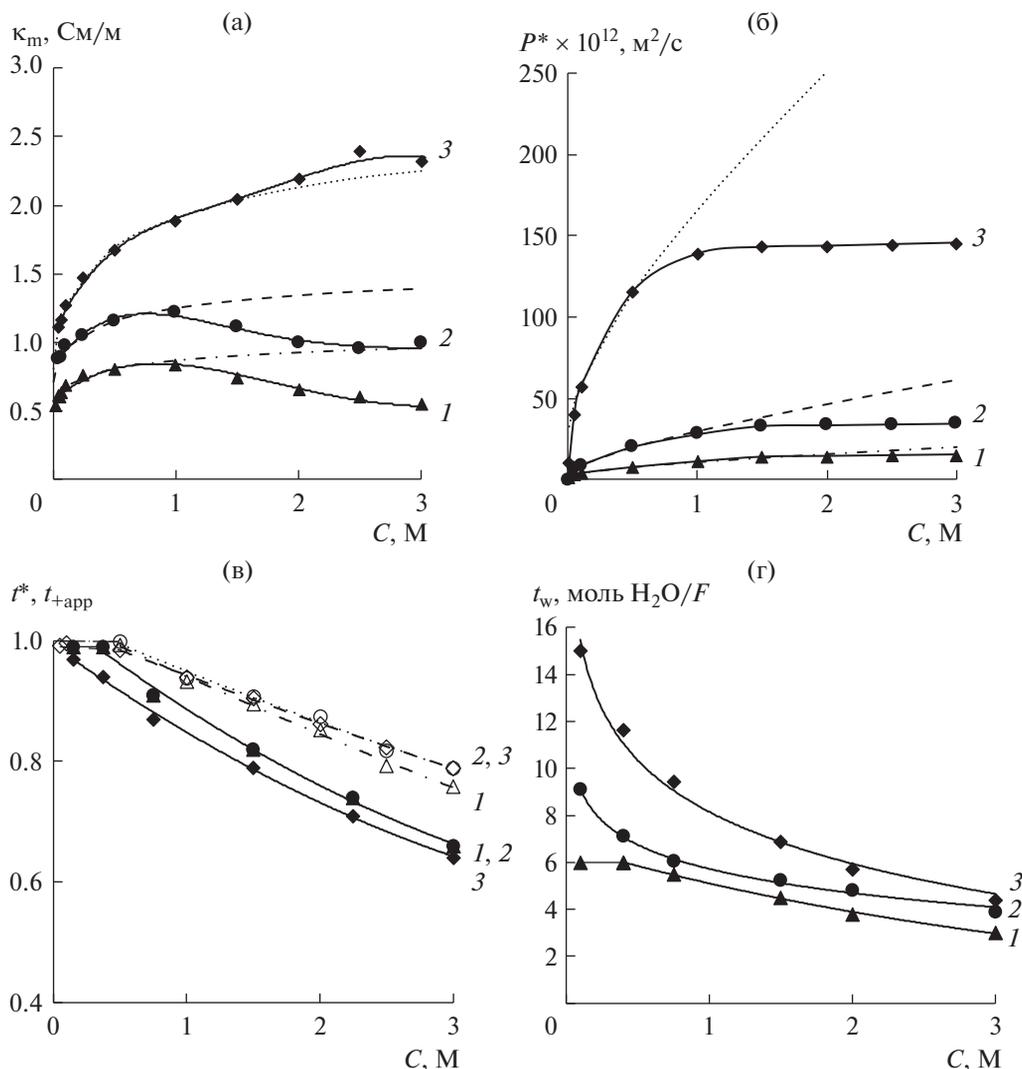


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б), чисел переноса противоионов (в) и воды (г) для перфторированных мембран с различной удельной влагоемкостью: 1 – МФ-4СК-1; 2 – МФ-4СК-2; 3 – МФ-4СК-3 в растворах NaCl. Экспериментальные данные обозначены точками, соединенными сплошными линиями. Результаты расчетов показаны пунктирными линиями.

ций удается с использованием вариантов расчета 7 и 9 (табл. 5).

Статистический анализ полученных значений предельной плотности тока выполнен с использованием встроенных функций Microsoft Excel. В табл. 5 представлены средние значения i_{lim} из величин, рассчитанных различными способами. Если усреднялись 3 и более значений, то далее определились величины стандартного отклонения и доверительный интервал Стьюдента при вероятности 0.95. Величина погрешности (Δ) в этом случае рассчитывалась как отношение величины доверительного интервала к среднему значению. В случаях оценки величины предельной плотности тока в концентрированных растворах, когда

использовалось 2 варианта расчета, величина Δ определялась по формуле:

$$\Delta = \frac{|i_{lim}^m - i_{lim}^n|}{\bar{i}_{lim}} \times 100\%, \quad (14)$$

где \bar{i}_{lim} – среднее между значениями плотностей предельного тока i_{lim}^m и i_{lim}^n , рассчитанных по вариантам m и n соответственно.

Как видно из табл. 5, диапазон концентраций раствора NaCl, в котором возможна оценка величины i_{lim} с погрешностью, не превышающей 10%, зависит от влагоемкости мембраны: для образцов МФ-4СК-1 и МФ-4СК-2 он ограничен 1.5 М, а для более влагоемкого образца МФ-4СК-3 – до 2.5 М. Однако, если для расчета использовать

Таблица 5. Значения плотности предельного тока, рассчитанные как среднее из всех использованных вариантов, и результаты статистической обработки полученных данных

C, М	$i_{lim}, A/M^2$			Номера реализованных вариантов расчета			$\Delta, \%$		
	МФ-4СК-1	МФ-4СК-2	МФ-4СК-3	МФ-4СК-1	МФ-4СК-2	МФ-4СК-3	МФ-4СК-1	МФ-4СК-2	МФ-4СК-3
0.05	48.09	48.13	49.68	1–9	1–9	1–9	0.2	0.1	0.2
0.1	93.99	94.06	98.22	1–9	1–9	1–9	0.3	0.1	0.5
0.5	470.52	471.13	536.85	1–9	1–9	1–9	0.8	0.9	3.9
1.0	971.72	979.1	1201.56	1–9	1–9	3, 5, 7, 9	1.8	2.9	2.8
1.5	1574.68	1524.78	2163.49	7, 9	7, 9	3, 5, 7, 9	7.4	11.5	0.6
2.0	2267.34	2137.71	2452.73	7, 9	7, 9	5, 7, 9	10.7	15.7	4.4
2.5	3146.68	2905.9	3291.16	7, 9	7, 9	7, 9	17.7	24.0	10.3
3.0	4072.77	3660.14	4218.29	7, 9	7, 9	7, 9	20.4	28.4	13.6

Таблица 6. Транспортные характеристики мембран МФ-4СК в 0.05 М растворе NaCl

Образец	t_+^*			$P^* \times 10^{12}, M^2/c$		$i_{lim}, A/M^2$	
	(2)	(3)	уравнение (4)	(9)	(11)	среднее из 9 вариантов расчета	эксперимент
МФ-4СК-1	1.000	0.998	0.999	3.22	3.43	48.09 ± 0.09	–
МФ-4СК-2	1.000	0.999	0.999	6.97	6.68	48.13 ± 0.03	–
МФ-4СК-3	0.991	0.992	0.996	40.00	46.71	49.68 ± 0.12	–
МФ-4СК-4	–	–	–	–	–	–	50.9 ± 1.7

только экспериментальные данные по концентрационным зависимостям кажущихся чисел переноса ионов, чисел переноса воды и диффузионной проницаемости (варианты 7, 9), то теоретическая оценка величины i_{lim} , может быть корректно выполнена во всем исследованном диапазоне концентраций.

В табл. 6 представлены результаты расчета P^* и t_+^* различными способами для мембран с различной влагоемкостью в 0.05 М растворе NaCl. В этой же таблице приведены усредненные результаты расчета величины i_{lim} по формуле (1), выполненные каждым из 9 вариантов согласно схеме на

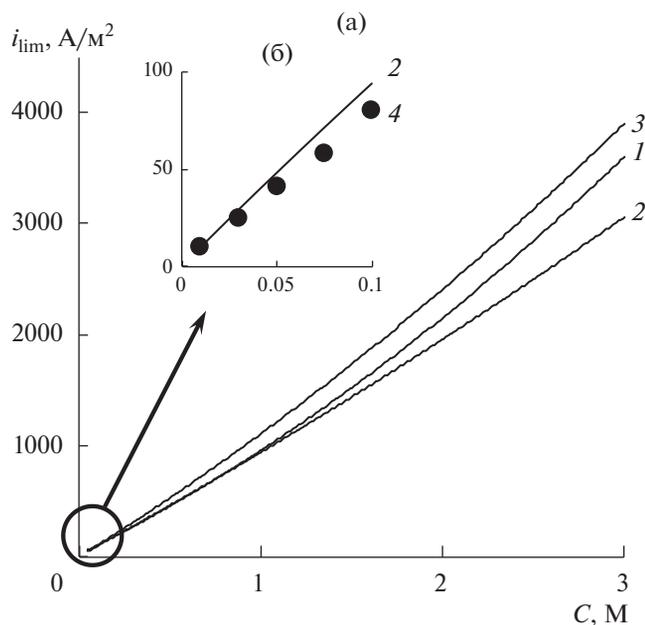


Рис. 3. Концентрационные зависимости предельной плотности тока, рассчитанной теоретически вариантом 7 (сплошные линии) (а) и найденной из экспериментально измеренных вольт-амперных кривых (точки) (б): 1 – МФ-4СК-1; 2 – МФ-4СК-2; 3 – МФ-4СК-3; 4 – МФ-4СК-4 (экспериментальные данные).

рис. 1, а также значения i_{lim} , найденные из экспериментально измеренных вольт-амперных кривых для перфторированных мембран, имеющих близкие электротранспортные характеристики.

Анализ результатов, представленных в табл. 6, показывает, что в разбавленных растворах электролитов рассчитанная величина предельного тока практически не зависит от электротранспортных характеристик мембраны и совпадает с величиной i_{lim} , найденной из эксперимента.

Значения i_{lim} , рассчитанные в широком диапазоне концентраций раствора NaCl для мембран МФ-4СК с разной удельной влагоемкостью, показаны на рис. 3. Для расчета применялся вариант 7 (рис. 1), предполагающий использование значений P^* и κ_m , найденных из экспериментальных данных, а i_i^* – в рамках трехпроводной модели. Кроме того, на рис. 3 представлены значения плотности предельного тока, найденные из экспериментально измеренных вольт-амперных кривых для образца МФ-4СК-4 с близким к образцу МФ-4СК-2 влагосодержанием (табл. 1). Диапазон измерения экспериментальной зависимости ограничен техническими возможностями приборов и не превышает 0.1 М для данных условий эксперимента. Как видно из рисунка, в диапазоне концентраций от 0.01 до 0.1 М между экс-

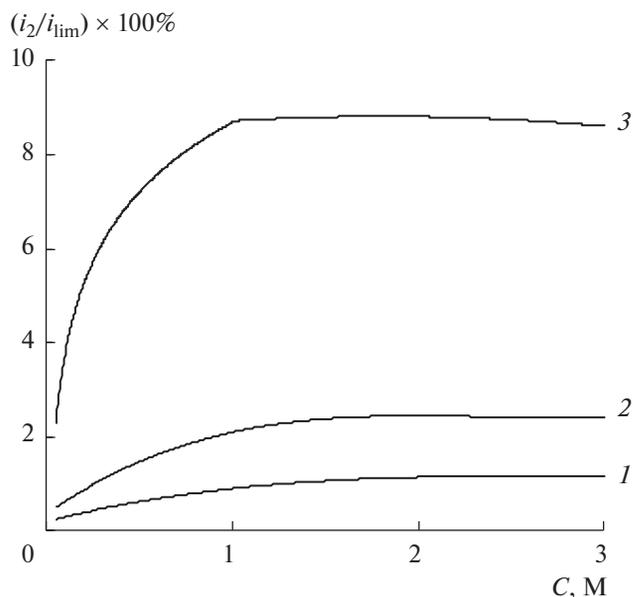


Рис. 4. Вклад обратной диффузии электролита в величину предельного тока как функция концентрации раствора NaCl для мембран с различной удельной влагоемкостью: 1 – МФ-4СК-1; 2 – МФ-4СК-2; 3 – МФ-4СК-3.

периментально полученной и теоретически рассчитанной зависимостями наблюдается хорошее согласие. При этом увеличение удельной влагоемкости мембраны в 2 раза не оказывает существенного влияния на значение i_{lim} . Однако увеличение этой характеристики в 3 раза уже приводит к значительному возрастанию величины i_{lim} (рис. 3, кривая 3). Можно предположить, что в области концентрированных растворов вклад второго слагаемого в уравнении (1) в величину i_{lim} становится более существенным. Этот член (i_2) в уравнении (1) фактически учитывает вклад обратной диффузии электролита и может быть оценен по формуле:

$$\frac{P^*FC}{l(i_i^* - t_i)} / i_{lim} = \frac{i_2}{i_{lim}} \times 100\%. \quad (15)$$

Как видно из рис. 4, в случае наиболее влагоемкой мембраны этот вклад достигает 8%. Анализ полученных концентрационных зависимостей показывает, что вклад второго члена в (1) увеличивается с ростом концентрации раствора до 1.5 М, после чего достигает постоянного значения, поскольку тот же характер имеет концентрационная зависимость коэффициента диффузионной проницаемости (рис. 2б).

Таким образом, показано, что уточненное уравнение Пирса позволяет правильно вычислять значение предельного диффузионного тока в ши-

роком диапазоне концентраций раствора электролита. Использование этого уравнения является обязательным в случае образцов с удельной влагоемкостью более 20 моль H_2O /моль функциональных групп, поскольку обратной диффузией раствора электролита нельзя пренебрегать.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЕЛИЧИНЫ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН

Описанный для мембран с различной удельной влагоемкостью подход к оценке величины предельного тока был использован для расчета этой характеристики в перфторированных мембранах, модифицированных поливинилбутиралем, сульфированным полисульфоном и кислым фосфатом циркония. С этой целью для перечисленных образцов были экспериментально определены их электропроводность и диффузионная проницаемость в растворах NaCl различной концентрации. Как видно из рис. 5а, введение органических модификаторов приводит к уменьшению удельной электропроводности во всей области исследуемых концентраций, при этом более существенный эффект наблюдается для мембраны, модифицированной поливинилбутиралем.

Как видно из рис. 5, введение модифицирующих добавок КФЦ приводит к возрастанию удельной электропроводности перфторированных мембран независимо от способа их изготовления во всем исследованном диапазоне концентраций равновесных растворов хлорида натрия (рис. 5а, 5в). Возможной причиной этого является более высокая обменная емкость образцов с КФЦ по сравнению со всеми остальными мембранами. Однако на величину диффузионной проницаемости модифицирование КФЦ влияет по-разному, что связано со способом введения модификатора в матрицу перфторированной мембраны. Так коэффициент диффузионной проницаемости образца, полученного методом полива, ниже в 1.5 раза по сравнению с исходной мембраной (рис. 5б), в то время как модифицирование экструзионной мембраны КФЦ приводит к увеличению коэффициента диффузионной проницаемости во всем диапазоне исследуемых концентраций приблизительно в 6 раз (рис. 5г). В случае экструзионной мембраны прекурсор КФЦ вводился в готовую пленку, которая предварительно выдерживалась в этаноле для расширения структуры мембраны [50, 51] и увеличения количества введенного модификатора. Происходящее при этом расширение транспортных каналов да-

же после формирования в мембране частиц КФЦ облегчает диффузию электролита. В поливных мембранах распределение неорганической фазы в полимере более однородное, так как совмещение компонентов осуществлялось в растворах, прекурсор добавляли в раствор перфторсульфокислоты, после чего пленку отливали. Полученные результаты качественно согласуются с данными авторов [52], которые для объяснения наблюдаемых эффектов использовали модель, в соответствии с которой включения модифицирующих добавок в кластерах мембраны играют роль препятствий при диффузии электролита.

Полученные экспериментальные данные по концентрационным зависимостям удельной электропроводности и диффузионной проницаемости модифицированных мембран были использованы для расчета транспортно-структурных параметров (f_2 , κ_{iso} , α , G и β), с помощью которых рассчитывались электродиффузионные характеристики мембран (P^* и i_+^*), необходимые для оценки предельного диффузионного тока. Расчет электродиффузионных характеристик проводился с применением варианта 3 (рис. 1). Значения найденных модельных параметров и электродиффузионных характеристик приведены в табл. 7.

Рассчитанные по уравнению (1) значения i_{lim} и, по формуле (15), вклад обратной диффузии электролита в величину предельного тока (i_2/i_{lim}) представлены в табл. 8. Анализ полученных результатов показал, что для мембран, изготовленных методом полива, различия в величине i_{lim} составляют 3–4% независимо от природы модификатора. Практически одинаковые значения i_{lim} для этих образцов связаны с их высокой селективностью и относительно низкой диффузионной проницаемостью, в результате чего вклад обратной диффузии электролита в величину предельного тока не превышает 5%. Однако, согласно выполненным расчетам, величина i_{lim} для экструзионной мембраны, модифицированной КФЦ, должна увеличиться на 14% из-за существенного увеличения диффузионной проницаемости этого образца.

Для экспериментальной проверки адекватности теоретического расчета величины i_{lim} для модифицированных мембран были измерены их вольт-амперные характеристики в 0.05 М растворе NaCl (рис. 6). Как видно из рисунка, для всех образцов исходных и модифицированных мембран наклон омического участка поляризационной кривой примерно одинаков, так как вклад мембраны в общее сопротивление электрохимической системы существенно меньше, чем прилегающих диффузионных слоев раствора. Най-

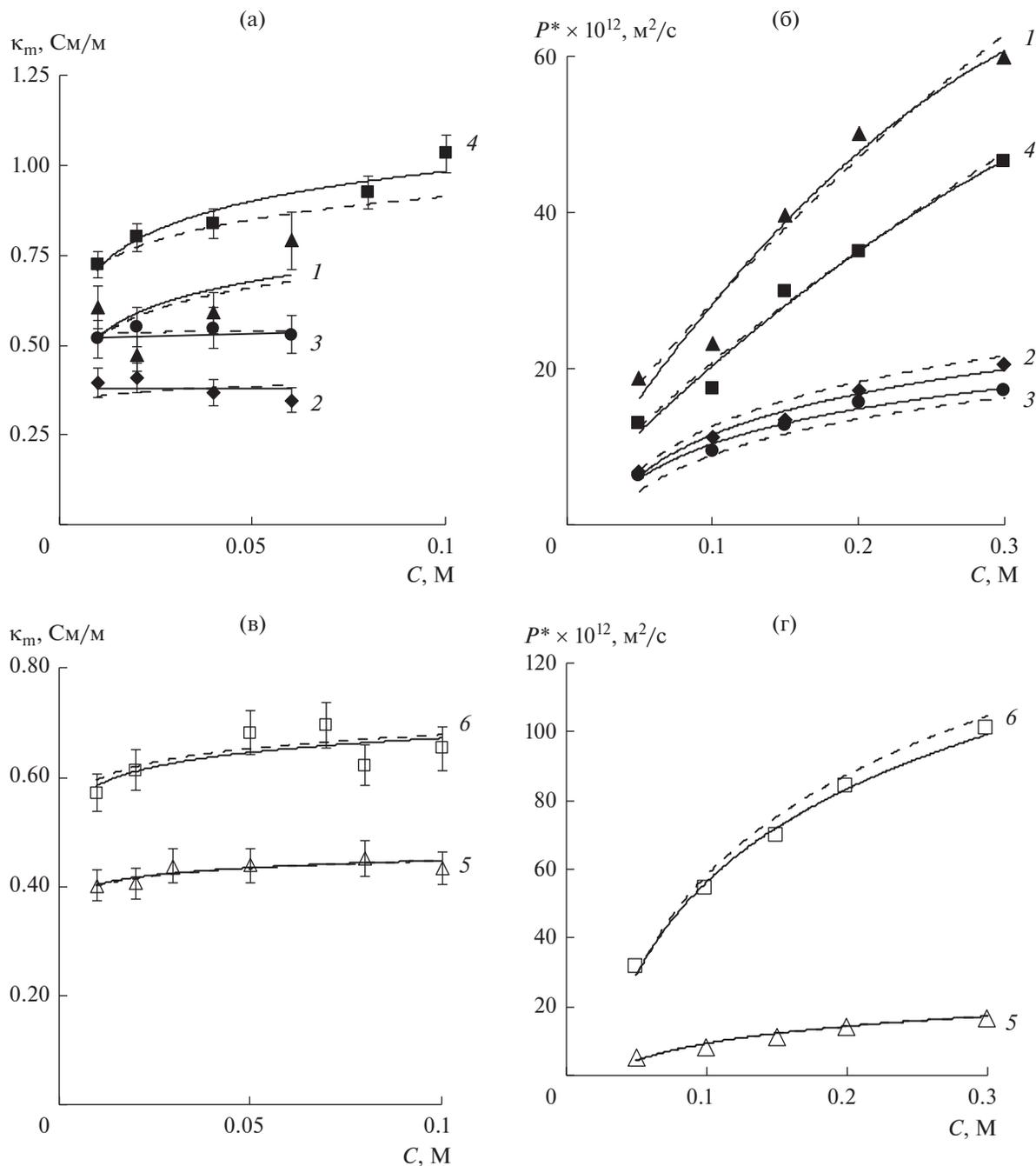


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности (а, в) и дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости (б, г) исходных и модифицированных мембран от концентрации раствора NaCl. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 3. Точки, соединенные сплошными линиями – экспериментальные данные, пунктирные линии – результат расчета по уравнению (11) (б, г) и уравнению (13) (а, в).

денные из полученных ВАХ значения плотности предельного тока представлены в табл. 8. Из таблицы видно, что мембраны, изготовленные методом полива, имеют близкие значения i_{lim} , а величина i_{lim} для экструзионной мембраны, модифицированной КФЦ, увеличивается на 9%, что

согласуется с результатами теоретического расчета. Обнаруженное экспериментально увеличение i_{lim} для образца поливной мембраны с КФЦ свидетельствует о необходимости дальнейшего развития подходов к теоретической оценке предельного диффузионного тока в системах с модифицированными

Таблица 7. Модельные параметры и электродиффузионные характеристики модифицированных мембран

Образец	f_2	κ_{iso} , См/м	α	$G \times 10^{15}$, м ⁵ /((моль с)	β	$P^* \times 10^{12}$, м ² /с	t^*
Поливные мембраны							
МФ-4СК	0.16	0.686	0.16	90.8	1.70	18.6	0.997
МФ-4СК/ПБ	0.05	0.379	0.44	37.1	1.62	6.7	0.998
МФ-4СК/СПС	0.01	0.540	0.68	42.8	1.60	6.2	0.999
МФ-4СК/КФЦ	0.11	0.897	0.19	85.0	1.70	12.9	0.998
Экструзионные мембраны							
МФ-4СК	0.05	0.428	0.37	32.8	1.69	25.8	0.996
МФ-4СК/КФЦ	0.06	0.660	0.55	252	1.66	156.7	0.975

Таблица 8. Плотность предельного тока для мембран в 0.05 М растворе NaCl и вклад обратной диффузии электролита в его величину

№	Мембрана	i_{lim} , А/м ²		i_2 , А/м ²	$\frac{i_2}{i_{lim}}$, %
		эксперимент	расчет		
Поливные мембраны					
1	МФ-4СК	43.7 ± 1.4	50.52	2.44	4.8
2	МФ-4СК/ПБ	44.1 ± 1.4	48.97	0.99	2.0
3	МФ-4СК/СПС	44.0 ± 0.5	48.68	0.76	1.6
4	МФ-4СК/КФЦ	50.3 ± 1.2	49.68	1.72	3.5
Экструзионные мембраны					
5	МФ-4СК	47.6 ± 1.9	50.59	2.48	4.9
7	МФ-4СК/КФЦ	52.0 ± 1.2	57.71	7.82	13.5

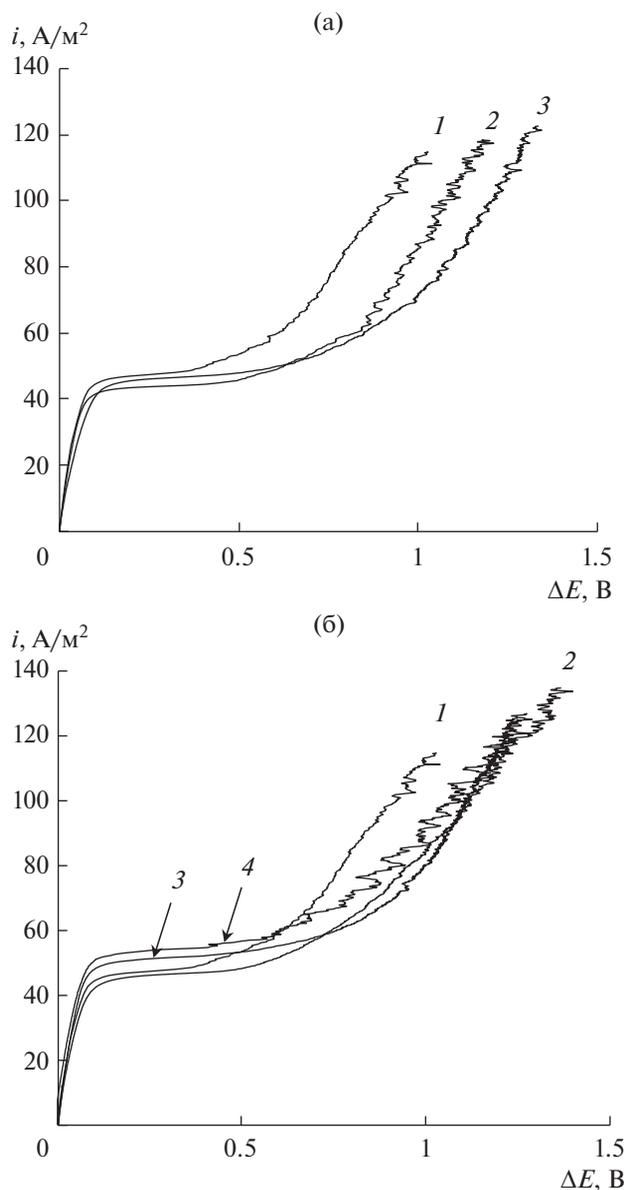


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики, измеренные в 0.05 М растворах NaCl для мембран, модифицированных полимерами (а) и КФЦ (б): а) 1 – МФ-4СК_{исх}; 2 – МФ-4СК/ПБ; 3 – МФ-4СК/СПС; б) 1 – МФ-4СК_{полив}; 2 – МФ-4СК/КФЦ_{полив}; 3 – МФ-4СК_{экструз}; 4 – МФ-4СК/КФЦ_{экструз}.

мембранами и учета дополнительных факторов, обусловленных влиянием модификатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ особенностей применения различных модельных подходов к оценке электродиффузионных характеристик мембран, необходимых для расчета предельного диффузионного тока: двухфазной модели структурно-неоднородной мембраны и трехпроводной модели проводимости ионообменного материала. Расчет

плотности предельного диффузионного тока выполнен по уточненному уравнению Пирса, учитывающему селективность мембраны и вклад обратной диффузии электролита. Необходимые для расчета предельного тока числа переноса противоиона в мембране и дифференциальный коэффициент ее диффузионной проницаемости определены на основании экспериментальных данных по концентрационным зависимостям удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, чисел переноса противоионов и воды в широком интервале концентраций раствора хлорида на-

трия. На примере перфторированных мембран МФ-4СК с различной удельной влагоемкостью выявлен диапазон концентраций раствора NaCl, в котором возможен теоретический расчет электродиффузионных характеристик мембран. Показано, что область концентраций, в которой возможно корректно оценить плотность предельного тока, зависит от используемого модельного подхода и удельной влагоемкости мембраны. Использование уточненного уравнения Пирса является обязательным в случае образцов с удельной влагоемкостью более 20 моль H₂O/моль функциональных групп, поскольку обратной диффузией раствора электролита в этом случае пренебрегать нельзя.

Сравнение результатов расчета плотности предельного диффузионного тока с его величиной, найденной из экспериментально измеренных вольт-амперных кривых, показало возможность адекватной теоретической оценки этого параметра для перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных допантами органической и неорганической природы. Это позволяет на основании сравнительно простых измерений транспортных характеристик модифицированных ионообменных мембран предсказать степень влияния модификатора не только на транспортные свойства, но и величину предельного тока в заданных условиях, а следовательно, прогнозировать эффективность использования данных модификаций мембран в электромембранных процессах при решении конкретных практических задач.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00771) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galama, A.H., Saakes, M., Bruning, H., Rijnaarts, H.H.M., and Post, J.W., Seawater pre-desalination with electrodialysis, *Desalination*, 2014, vol. 342, p. 61.
- Moon, S.-H. and Yun, S.-H., Process integration of electrodialysis for a cleaner environment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014, vol. 4, p. 25.
- Ярославцев, А.Б., Никоненко, В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 44. [Yaroslavtsev, A.B. and Nikonenko, V.V., Ion-exchange membrane materials: Properties, modification, and practical application, *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4, p. 137.]
- Заболоцкий, В.И., Протасов, К.В., Шарафан, М.В. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органико-неорганическими ионообменными мембранами. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 1044. [Zabolotskii, V.I., Protasov, K.V., and Sharafan, M.V., Sodium chloride concentration by electrodialysis with hybrid organic-inorganic ion-exchange membranes: an investigation of the process, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 979.]
- Протасов, К.В., Шкирская, С.А., Березина, Н.П., Заболоцкий, В.И. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 1209. [Protasov, K.V., Shkirskaia, S.A., Berezina, N.P., and Zabolotskii, V.I., Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electrodialysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 1131.]
- Мембраны и мембранные технологии*, Отв. ред. Ярославцев, А.Б., М.: Научный мир, 2013. 612 с. [*Membranes and membranes technologies* (in Russian), edited by Yaroslavtsev, A.B., М.: Nauchnyi mir, 2013. 612 p.]
- Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. *Перенос ионов в мембранах*, М.: Наука, 1996. С. 392. [Zabolotskii, V.I. and Nikonenko, V.V., *Ion transport in membranes* (in Russian), М.: Nauka, 1996. 392 p.]
- Melnikov, S., Loza, S., Sharafan, M., and Zabolotskiy V., Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis, *Sep. Pur. Tech.*, 2016, vol. 157, p. 179.
- Martí-Calatayud, M.C., García-Gabaldón, M., and Pérez-Herranz, V., Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes, *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 443, p. 1.
- Zerdoumi, R., Oulmi, K., and Benslimane, S., Electrochemical characterization of the CMX cation exchange membrane in buffered solutions: Effect on concentration polarization and counterions transport properties, *Desalination*, 2014, vol. 340, p. 42.
- Елисеева, Т.В., Харина, А.Ю. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 74. [Eliseeva, T.V. and Kharina, A.Y., Voltammetric and transport characteristics of anion-exchange membranes during electrodialysis of solutions containing alkylaromatic amino acid and a mineral salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 63.]
- Ul Afsar, N., Ge, X., Zhao, Z., Hussain, A., He, Y., Ge, L., and Xu, T., Zwitterion membranes for selective

- cation separation via electro dialysis, *Sep. Pur. Tech.*, 2021, vol. 254, p. 117619.
13. Ahmad, M., Yaroshchuk, A., and Bruening, M.L., Moderate pH changes alter the fluxes, selectivities and limiting currents in ion transport through polyelectrolyte multilayers deposited on membranes, *J. Membr. Sci.*, 2020, vol. 616, p. 118570.
 14. Benvenuti, T., García-Gabaldón, M., Ortega, E.M., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., Pérez-Herranz, V., and Zoppas-Ferreira, J., Influence of the co-ions on the transport of sulfate through anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 542, p. 320.
 15. Li, J., Yuan, S., Wang, J., Zhu, J., Shen, J., and Van der Bruggen, B., Mussel-inspired modification of ion exchange membrane for monovalent separation, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 553, p. 139.
 16. Mikhaylin, S. and Bazinet, L., Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 2016, vol. 229, p. 34.
 17. Gallya, C., García-Gabaldón, M., Ortega, E.M., Bernardes, A.M., and Pérez-Herranz, V., Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values, *Sep. Pur. Tech.*, 2020, vol. 238, 116421.
 18. Hao, L., Wang, C., Chen, Q., Yu, X., Liao, J., Shen, J., and Gao, C., A facile approach to fabricate composite anion exchange membranes with enhanced ionic conductivity and dimensional stability for electro dialysis, *Sep. Pur. Tech.*, 2019, vol. 227, p. 115725.
 19. Le, X.T., Concentration polarization and conductance of cation exchange membranes in sulfuric acid and alkaline sulfate media, *J. Membr. Sci.*, 2012, vol. 397–398, p. 66.
 20. Филиппов, А.Н. Асимметрия вольт-амперной характеристики: бислойная модель модифицированной ионообменной мембраны. *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. № 3. С. 386. [Filippov, A.N., Asymmetry of current–voltage characteristics: a bilayer model of a modified ion-exchange membrane, *Colloid J.*, 2016, vol. 78, p. 397.]
 21. Филиппов, А.Н. Асимметрия вольт-амперной характеристики ионообменных мембран: модель линейной по толщине мембраны плотности зарядов фиксированных групп. *Электрохимия.* 2017. Т. 53. С. 292. [Filippov, A.N., Asymmetry of current–voltage characteristics of ion-exchange membranes: Model of charge density of fixed groups linear by membrane thickness, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 257.]
 22. Шапошник, В.А. Васильева, В.И., Кессоре, К. Интерферометрический метод измерения предельной плотности тока диффузии на ионообменных мембранах. *Электрохимия.* 1991. Т. 27. С. 891. [Shaposhnik, V.A., Vasileva, V.I., and Quessore, C., Interferometric determination of the limiting diffusion currents at ion-exchange membranes, *Soviet electrochem.*, 1991, vol. 27, p. 784.]
 23. Шапошник, В.А., Васильева, В.И., Григорчук, О.В., *Явления переноса в ионообменных мембранах*, М.: Изд-во МФТИ, 2001. 200 с. [Shaposhnik, V.A., Vasileva, V.I., and Grigorchuk, O.V., *Transport phenomena in ion exchange membranes* (in Russian), M.: MFTI, 2001. 200 p.]
 24. Chamoulaud, G. and Belanger, D., Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves, *J. Colloid. Interface Sci.*, 2005, vol. 281, p. 179.
 25. Ibanez, R., Stamatialis, D.F., and Wessling, M., Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 239, p. 119.
 26. Письменская, Н.Д., Мареев, С.А., Похидня, Е.В., Ларше, К., Даммак, Л., Никоненко, В.В. Влияние модификации поверхности гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции у ее поверхности. *Электрохимия.* 2019. Т. 55. С. 1471. [Pismenskaya, N.D., Mareev, S.A., Pokhidnya, E.V., Larchet, C., Dammak, L., and Nikonenko, V.V., Effect of surface modification of heterogeneous anion-exchange membranes on the intensity of electroconvection at their surfaces, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1203.]
 27. Никоненко, В.В., Мареев, С.А., Письменская, Н.Д., Узденова, А.М., Коваленко, А.В., Уртенев, М.Х., Пурсели, Ж. Эффект электроконвекции и его использование в электро dialизе [обзор]. *Электрохимия.* 2017. Т. 53. С. 1266. [Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pis'menskaya, N.D., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., Uzdenova, A.M., and Pourcelly, G., Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1122.]
 28. Akberova, E.M. and Vasil'eva, V.I., Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection, *Electrochem. Commun.*, 2020, vol. 111, p. 106659.
 29. Balster, J., Yildirim, M.H., Stamatialis, D.F., Ibanez, R., Lammertink, R.G.H., Jordan, V., and Wessling, M., Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current, *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, p. 2152.
 30. Лоза, Н.В., Долгополов, С.В., Кононенко, Н.А., Андреева, М.А., Коршикова, Ю.С. Влияние поверхностного модифицирования перфторированных мембран полианилином на их поляризационное поведение. *Электрохимия.* 2015. Т. 51. С. 615. [Loza, N.V., Dolgoplov, S.V., Kononenko, N.A., Andreeva, M.A., and Korshikova, Y.S., Effect of surface modification of perfluorinated membranes with polyaniline on their polarization behavior, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 538.]
 31. Гнусин, Н.П., Кононенко, Н.А., Паршиков, С.Б. Электро диффузия через неоднородную ионообменную мембрану с прилегающими диффузионными слоями. *Электрохимия.* 1994. Т. 30. С. 35. [Gnusin, N.P., Kononenko, N.A., and Parshikov, S.B.,

- Electrodifusion through an inhomogeneous ion-exchange membrane with adjacent diffusion layers, *Russ. J. Electrochem.*, 1994, vol. 30, p. 28.]
32. *Физика электролитов, под ред. Д. Хладика*, М.: Мир, 1978. 556 с. [*Physics of electrolytes* (in Russian), edited by Hladik, J., Moscow: Mir, 1978. 556 p.]
33. Демина, О.А., Кононенко, Н.А., Фалина, И.В. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров. *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 83. [Demina, O.A., Kononenko, N.A., and Falina, I.V., New approach to the characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters, *Petroleum Chem.*, 2014, vol. 54, p. 515.]
34. Демина, О.А., Фалина, И.В. Расчет модельных параметров ионообменных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели, *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2014662877* (Россия). 2014. [Demina, O.A. and Falina, I.V., Calculation of extended three-wire model parameters of ion-exchange materials, *Certificate RF of state registration of the computer programs* № 2014662877 (Russia), 2014.]
35. Демина, О.А., Шкирская, С.А., Кононенко, Н.А., Назырова, Е.В. Оценка селективности композитных ионообменных мембран с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 339. [Demina, O.A., Shkirskaya, S.A., Kononenko, N.A., and Nazyrova, E.V., Assessing the selectivity of composite ion-exchange membranes within the framework of the extended three-wire model of conduction, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 291.]
36. Гнусин, Н.П., Паршиков, С.Б., Демина, О.А. Решение задачи электродиффузионного переноса через ионообменную мембрану при произвольной концентрации внешнего раствора. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1316. [Gnusin, N.P., Parshikov, S.B., and Demina, O.A., Solution of the problem of electrodiffusion transport across an ion-exchange membrane at an arbitrary concentration of the external solution, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 34, p. 1185.]
37. Гнусин, Н.П., Демина, О.А., Мешечков, А.И., Турьян, И.Я. Электропроводность ионообменных мембран, измеренная на постоянном и переменном токах. *Электрохимия*. 1985. Т. 21. С. 1525. [Gnusin, N.P., Demina, O.A., Meshchikov, A.I., and Tur'yan, I.Ya., Ion-exchange membrane conductance measured with AC and DC, *Soviet electrochem.*, 1985, vol. 21, p. 1439.]
38. Демина, О.А., Кононенко, Н.А., Фалина, И.В., Демин, А.В. Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран. *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 3. С. 259. [Demina, O.A., Kononenko, N.A., Falina, I.V., and Demin, A.V., Theoretical estimation of differential coefficients of ion-exchange membrane diffusion permeability, *Colloid J.*, 2017, vol. 79, no. 3, p. 317.]
39. Гнусин, Н.П., Березина, Н.П., Шудренко, А.А., Ивина, О.П. Диффузия электролита через ионообменные мембраны. *Журн. физ. химии*. 1994. Т. 68. С. 565. [Gnusin, N.P., Berezina, N.P., Shudrenko, A.A., and Ivina, O.P., Electrolyte diffusion across ion-exchange membranes, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 1994, vol. 68, p. 565.]
40. Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Dyomina, O.A., and Gnusin, N.P., Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 139, nos. 1–2, p. 3.
41. Gnusin, N.P., Berezina, N.P., Kononenko, N.A., and Dyomina, O.A., Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 243, no. 1–2, p. 301.
42. Березина, Н.П., Кононенко, Н.А., Демина, О.А., Гнусин, Н.П. Применение модельного подхода для описания физико-химических свойств ионообменных мембран. *Высокомолек. соед. Серия А*. 2004. Т. 46. № 6. С. 1071. [Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Demina, O.A., and Gnusin, N.P., Model approach for describing the properties of ion-exchange membranes, *Polymer Sci. Series A*, 2004, vol. 46, p. 672.]
43. Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties, *J. Membr. Sci.*, 1993, vol. 79, p. 181.
44. Тимофеев, С.В., Кононенко, Н.А., Боброва, Л.П., Березина, Н.П., Лютикова, Е.К., Долгополов, С.В. Электрохимические и диффузионные характеристики модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК. *Fluorine Notes*. 2011. Т. 76. С. 7. [Timofeev, S.V., Kononenko, N.A., Bobrova, L.P., Berezina, N.P., Luticova, E.K., and Dolgoplov, S.V., Electrochemical and diffusion characteristics of modified perfluorinated membranes MF-4SK, *Fluorine notes*, 2011, vol. 76, p. 7.]
45. Лоза, Н.В., Кононенко, Н.А., Шкирская, С.А., Березина, Н.П. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 907. [Loza, N.V., Kononenko, N.A., Shkirskaya, S.A., and Berezina, N.P., Effect of modification of ion-exchange membrane MF-4SK on its polarization characteristics, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42. p. 815.]
46. *Справочник химика*. Том 3, под ред. Грива, З.И., Коц, В.А., Пиастро, В.Д., Томарченко, С.Л., Л.: Химия. 1964. 1008 с. [*Chemist's Handbook*, vol. 3 (in Russian), edited by Griva, Z.I., Koc, V.A., Piastro, V.D., and Tomarchenko, S.L., Leningrad: Kchimiya, 1964. 1008 p.]
47. *Справочник по электрохимии*, под ред. Сухотина, А.М., Л.: Химия, 1981. 488 с. [*Electrochemistry Handbook* (in Russian), edited by Suhotin, A.M., Leningrad: Kchimiya, 1981. 488 p.]
48. Робинсон, Р., Стокс, Р. *Растворы электролитов*, М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 647 с. [Robinson, R.A.

- and Stokes R.H., *Electrolyte solutions*, London: Butterworths Sci. Publ., 1959. 559 p.]
49. Демина, О.А., Фалина, И.В., Кононенко, Н.А. Теоретическая оценка электропроводности ионообменных мембран с учетом пространственной ориентации проводящих фаз. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 347. [Demina, O.A., Falina, I.V., and Kononenko, N.A., Theoretical estimation of conductivity of ion-exchange membranes taking into account to spatial orientation of conducting phases, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 299.]
50. Berezina, N.P., Timofeev, S.V., and Kononenko, N.A., Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophylic and electrotransport properties, *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 209, p. 509.
51. Kononenko, N.A., Fomenko, M.A., and Volkovich, Y.M., Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 222, p. 425.
52. Шалимов, А.С., Перепелкина, А.И., Стенина, И.А., Ребров, А.И., Ярославцев, А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным фосфатом циркония, *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 3. С. 403. [Shalimov, A.S., Perepelkina, A.I., Stenina, I.A., Rebrov, A.I., and Yaroslavtsev, A.B., Ion transport in MF-4SK membranes modified with hydrous zirconium hydrogen phosphate, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2009, vol. 54, p. 356.]

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

© 2021 г. Н. Б. Павздерин^{а, *}, А. А. Соловьев^б, А. В. Никонов^а, А. В. Шпилова^б,
С. В. Работкин^б, В. А. Семёнов^б, А. С. Гренадёрв^б, К. В. Оскомов^б

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

^бИнститут сильноточной электроники СО РАН, просп. Академический, 2/3, Томск, 634055 Россия

*e-mail: nipavzderin@ier.uran.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 18.12.2020 г.

Исследовано получение плотных подслоев $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG) на поверхности твердого электролита $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) методом магнетронного распыления, а также исследовано их влияние на электродные характеристики пористых катодов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что наибольшее влияние на элементный состав покрытия оказывает элементный состав мишени, тогда как условия нанесения (мощность разряда, атмосфера и т.д.) влияют незначительно. В полученных покрытиях увеличивается содержание La и Ga, а содержание Sr и Fe уменьшается по сравнению с элементным составом распыляемой мишени. Обнаружено, что введение плотных подслоев между пористым электродом и электролитом улучшает электродные характеристики за счет облегчения перехода ионов O^{2-} через границу электрод/электролит. Плотные подслои LSFG толщиной 600 и 800 нм приводят к снижению поляризационного сопротивления электрода при 850°C на 33 и 43% соответственно.

Ключевые слова: $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$, плотный катодный подслой, магнетронное распыление, поляризационное сопротивление

DOI: 10.31857/S0424857021050121

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – электрохимические устройства, напрямую преобразующие химическую энергию топлива в электрическую. Структура ТОТЭ состоит из плотного слоя электролита, разделяющего пористые слои электродов (анод и катод). Для достижения высоких удельных мощностей топливных элементов необходимо минимизировать их внутреннее сопротивление, которое складывается из омического сопротивления, обусловленного в основном слоем электролита, и поляризационных потерь, связанных с электрохимическими процессами на электродах [1]. В настоящее время применяются две стратегии уменьшения омического сопротивления: 1) уменьшение толщины слоя электролита и 2) использование электролита, обладающего более высокой проводимостью, чем стабильный, хорошо изученный ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 (YSZ). Одним из перспектив-

ных электролитных материалов, обладающих высокой ионной проводимостью и широкой рабочей областью парциального давления кислорода, является LaGaO_3 , допированный стронцием и магнием (LSGM) [2].

Подходы к уменьшению поляризационных потерь не столь прямолинейны. Электрохимические процессы на электродах зависят не только от состава и физико-химических свойств используемого электродного материала, но и от микроструктуры и морфологии границы электрод/электролит [3]. В настоящее время при разработке ТОТЭ в качестве катодов используются пористые слои композитных материалов или материалов со смешанной ион-электронной проводимостью. Основным методом улучшения их характеристик является расширение трехфазной границы за счет оптимизации микроструктуры [4]. Однако недавно было показано, что формирование плотного подслоя со смешанной ион-

Таблица 1. Кристаллоструктурные характеристики используемых материалов

Материал	Обозначение	Пространственная группа	Параметр решетки, Å	γ_{XRD} , г/см ³
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$	LSGM	<i>R-3c</i>	$a = 5.522, c = 13.465$	6.68
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG-6005	<i>R-3c</i>	$a = 5.497, c = 13.443$	6.02
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.93}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG-5007	<i>R-3c</i>	$a = 5.511, c = 13.415$	6.16
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG-3005	<i>R-3c</i>	$a = 5.510, c = 13.424$	6.15

электронной проводимостью на границе электролит/пористый катод также может привести к снижению поляризационных потерь [5–9] за счет улучшения переноса ионов кислорода между катодом и электролитом. В одной из первых работ, посвященных исследованию плотного подслоя [5], было показано, что введение плотного слоя ферро-кобальтита лантана стронция (LSFC) толщиной 200 нм на электролит CeO_2 , допированный Y_2O_3 (YDC), привело к снижению поляризационного сопротивления в 3 раза. Тогда как в [6], где слой LSFC толщиной 700 нм наносили на CeO_2 , допированный Gd_2O_3 (GDC), наблюдалось снижение поляризационного сопротивления на 27%. Близкие к этому значения улучшения поляризационного сопротивления – на 27 и 29%, были получены в работе [7] для подслоев $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (200 нм) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (160 нм) на GDC соответственно. Кроме того, в работе [9] было продемонстрировано, что введение дополнительного плотного слоя LSFC (300 нм) поверх плотного промежуточного слоя GDC на электролите YSZ приводит к улучшению долговременной стабильности элемента (выдержка 300 ч при 800°C) из-за подавления формирования фазы SrZrO_3 на границе LSFC–GDC.

Как видно, большинство работ по исследованию катодов с плотным подслоем было выполнено на электролитах на основе CeO_2 . Однако в работе [10] было продемонстрировано, что плотный композитный катод на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (200 мкм) в контакте с электролитом LSGM также имеет высокую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. Цель данной работы – получение тонкого (сотни нм) плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ на электролите LSGM методом магнетронного распыления и исследование его влияния на электродные характеристики катода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали порошки $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM), $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG-6005), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.93}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG-5007), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG-3005), которые были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в ИХТТ УрО РАН. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре D8 DISCOVER, показал, что все синтезированные порошки наряду с основной ромбоэдрической фазой (табл. 1) имели следы вторичных фаз, которые исчезали при спекании объемных образцов.

Дисковые подложки для нанесения плотных катодных подслоев изготавливались из порошка LSGM. Мишени для магнетронной распылительной системы формировались из порошков LSFG-6005 и LSFG-5007. Исходные порошки прессовали на одноосном гидростатическом прессе. Прессовки LSGM и LSFG спекали при температуре 1400 и 1300°C соответственно. Выдержка в обоих случаях составляла 5 ч. Характерные размеры полученных подложек LSGM при плотности 93–95% от теоретической составляли: диаметр – 12.0 ± 0.5 мм, толщина – 0.70 ± 0.05 мм. Мишени LSFG после спекания имели диаметр 74.0 ± 0.5 мм и толщину 4.5 ± 0.5 мм. Плотность мишеней составляла 92% от теоретической.

Нанесение покрытий методом магнетронного распыления на подложки LSGM выполняли на установке, изготовленной в ИСЭ СО РАН. Формирование плотного подслоя LSFG осуществляли в режиме постоянного тока. Расстояние от мишени до подложки составляло 120 мм. Остаточное давление в вакуумной камере 10^{-2} Па. Нанесение покрытий выполняли без дополнительного нагрева подложки в среде чистого аргона (расход – 1.8 л/ч при давлении 0.32 Па) или кислород-аргоновой смеси (расход аргона 1.8 л/ч,

расход кислорода 0.9 л/ч, рабочее давление смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$ составляло 0.37 Па). В пробных экспериментах для подбора параметров напыления в качестве подложек использовали кремниевые пластины ориентацией (100) и толщиной 450 ± 40 мкм.

Толщины сформированных покрытий определяли на стеклянных пластинах “свидетелях”, присутствующих при каждом акте осаждения, с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4. Полученные покрытия были исследованы методом рентгеновского анализа на дифрактометрах D8 DISCOVER и Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ $\lambda = 1.542$ Å). Обработка выполнена с использованием программ: TOPAS 3 и POWDER CELL 2.4 с использованием баз данных PDF 4+. Для исследования морфологии поверхности, микроструктуры поперечного излома и определения элементного состава покрытий использовались электронные микроскопы JSM 639LV с системой энергодисперсионного анализа EDS X-max 80 и Philips SEM-515, оснащенный микроанализатором EDAX ECON IV.

Исследование влияния плотных подслоев на электрохимические характеристики катодов было выполнено на симметричных образцах. Для этого слои LSGM наносили методом магнетронного распыления в отработанных режимах на обе стороны подложек LSGM. Затем поверх плотных слоев LSGM диаметром 10 мм, методом окрашивания были нанесены пористые катоды LSGM-3005 того же диаметра. Толщина пористого слоя составляла около 100 мкм. Для сравнения был изготовлен образец без плотного подслоя. Электроды припекались при температуре 1050°C с выдержкой 1 ч в атмосфере застойного воздуха. Исследование поляризационного сопротивления сформированных катодов проводили методом импедансной спектроскопии с помощью прибора ELINS P-40X. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот 0.5 МГц–0.1 Гц при амплитуде входного сигнала 15 мВ. Измерения проводили в атмосфере застойного воздуха в диапазоне температур 850 – 650°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предварительных экспериментов на кремниевой подложке была определена оптимальная удельная мощность разряда (P_d) для нанесения катодного подслоя, которая составила 7 Вт/см². При этих условиях реализовывались как приемлемая скорость нанесения покрытия, так и долговечность мишени. При большей мощности происходит растрескивание мишени вследствие плохой теплопроводности материала. Эксперименты по варьированию атмосферы в рабочей ка-

мере показали, что катодные покрытия могут быть получены как в среде чистого аргона, так и в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$. Введение кислорода в газовую смесь позволяет уйти от формирования пленок с дефицитом кислорода. Скорости роста катодного покрытия с обеих мишеней LSGM в атмосфере $\text{Ag} + \text{O}_2$ практически совпадают – 8 – 9 нм/мин. Тогда как в среде Ar скорость роста покрытия с использованием мишени LSGM-6005 (26 нм/мин) почти в 2 раза превосходила скорость роста с использованием мишени LSGM-5007 (14 нм/мин).

Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных при использовании мишени LSGM-6005, выполненный на дифрактометре D8 DISCOVER, показал, что напыление как в среде аргона, так и в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$, приводит к формированию аморфного покрытия. Последующий отжиг при 600°C в течение 2 ч не приводит к структурным изменениям, тогда как отжиг при 800°C в течение 2 ч позволяет частично кристаллизовать аморфную фазу. Во всех случаях отжиг покрытий проводили в атмосфере застойного воздуха. После отжига покрытие, полученное в среде Ar , содержало около 6 об. % ромбоэдрической фазы с пространственной группой $R\text{-}3c$. Периоды кристаллической решетки составляли $a = 5.513$ Å и $c = 13.494$ Å, а размер области когерентного рассеяния (ОКР) ≈ 14 нм. Покрытие, полученное в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$ после отжига при 800°C , содержит большее количество кристаллической фазы (≈ 20 об. %), которая характеризуется той же симметрией и очень близкими параметрами решетки: $a = 5.48 \pm 0.05$ Å, $c = 13.4 \pm 0.3$ Å, ОКР ≈ 14 нм. В то же время анализ, выполненный при малых углах рассеяния на дифрактометре Shimadzu XRD 6000, покрытия, полученного при использовании мишени LSGM-5007 в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$ и отожженного при 800°C в течение 2 ч, показал, что оно не содержит аморфной составляющей, а представляет собой однофазный твердый раствор с ромбоэдрической решеткой ($a = 5.536$ Å, $c = 13.392$ Å, ОКР ≈ 32 нм). На рис. 1 приведено сравнение дифрактограмм мишени LSGM-5007 и покрытия LSGM, полученного в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$ и отожженного при температуре 800°C . Можно заметить, что количество рефлексов и их положение на дифрактограммах мишени и нанесенного покрытия совпадают.

Известно, что при магнетронном распылении многокомпонентных материалов химический состав покрытия отличается от состава мишени. В литературе отсутствует информация о получении покрытий LSGM методом магнетронного распыления. Результаты элементного состава катодных покрытий, полученных в различных условиях, представлены в табл. 2. Наибольшее влияние на химический состав образцов оказал состав рас-

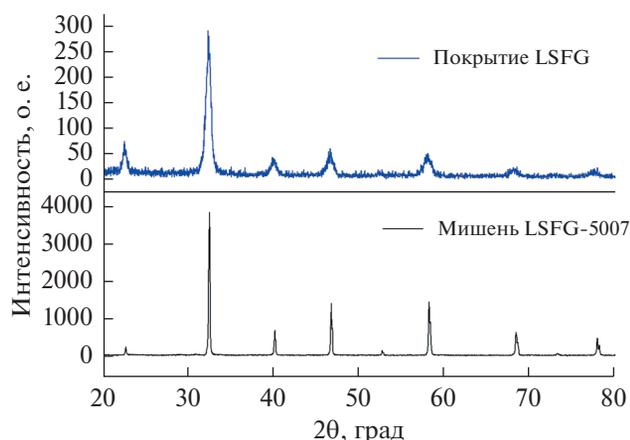


Рис. 1. Дифрактограммы распыляемой мишени LSFG-5007 и покрытия LSFG, полученного в смеси Ag + O₂ с последующим отжигом при 800°C.

пыляемой мишени, в то время как газовая среда (Ag или Ag + O₂) и последующий отжиг образцов не оказали на это значительного влияния. Отличие состава мишени и покрытия объясняется различием коэффициентов распыления элементов мишени и частичной потерей материала при его транспортировке к подложке. Обнаружено, что в покрытиях, по сравнению с элементным составом мишени, выросло содержание La и Ga, а содержание Sr и Fe уменьшилось. Причем, отношение количества элементов А-катиона в покрытии к их количеству в мишени для обеих исследованных мишеней приблизительно равно и составляет 1.6–1.8 и 0.40–0.47 для La и Sr соответственно. Тогда как отношение для Fe и Ga отличаются более существенно: для мишени LSFG-6005 отношение Fe и Ga составляют 0.82 и 4.40 соответ-

ственно, а для мишени LSFG-5007 – 0.98 и 1.30 соответственно.

Для дальнейших электрохимических исследований симметричные образцы LSFG//LSGM//LSFG изготавливались с применением мишени LSFG-5007. Условия нанесения плотных катодных подслоев были выбраны на основе предварительных экспериментов: $P_d = 7 \text{ Вт/см}^2$, атмосфера Ag при давлении 0.32 Па. Исследование микроструктуры сколов полученных образцов не выявило каких-либо дефектов и отслоений на границе плотный катод/электролит (рис. 2а). Это говорит о высокой адгезии покрытия к подложке. На поверхности слоя LSFG наблюдаются отдельные каверны размером 0.5–3 мкм (рис. 2б). Дополнительный отжиг при 1000°C с выдержкой 4 ч не приводит к образованию добавочных дефектов. Поверх плотного слоя LSFG формировались пористые электроды LSFG-3005. Таким образом, полученные симметричные образцы со структурой пористый катод–плотный катодный подслоем–электролит для исследования поляризационных характеристик.

Методом импедансной спектроскопии были исследованы симметричные образцы без и с плотным подслоем LSFG толщиной 600 и 800 нм. Спектры импеданса, снятые при 850°C и искусственно сдвинутые для удобства сравнения, представлены на рис. 3. Можно заметить, что в спектрах всех образцов выделяются два процесса: высокочастотный и низкочастотный. Высокочастотный вклад связан с сопротивлением переноса иона O²⁻ через границу электрод/электролит, а низкочастотный вклад связан с реакцией поверхностного обмена [11]. Видно, что высокочастотный процесс составляет основную долю в поляризационном сопротивлении исследованных

Таблица 2. Элементный состав покрытий

Условия получения			Состав покрытия, ат. %			
Мишень	Атмосфера	$T_{\text{отжиг}}, ^\circ\text{C}$	La	Sr	Fe	Ga
LSFG-6005	Ag	–	0.72	0.28	0.67	0.33
	Ag	800	0.63	0.37	0.77	0.23
	Ag + O ₂	800	0.72	0.28	0.78	0.22
LSFG-5007	Ag	800	0.75	0.25	0.91	0.09
	Ag + O ₂	–	0.8	0.2	0.9	0.1
	Ag + O ₂	800	0.8	0.2	0.91	0.09

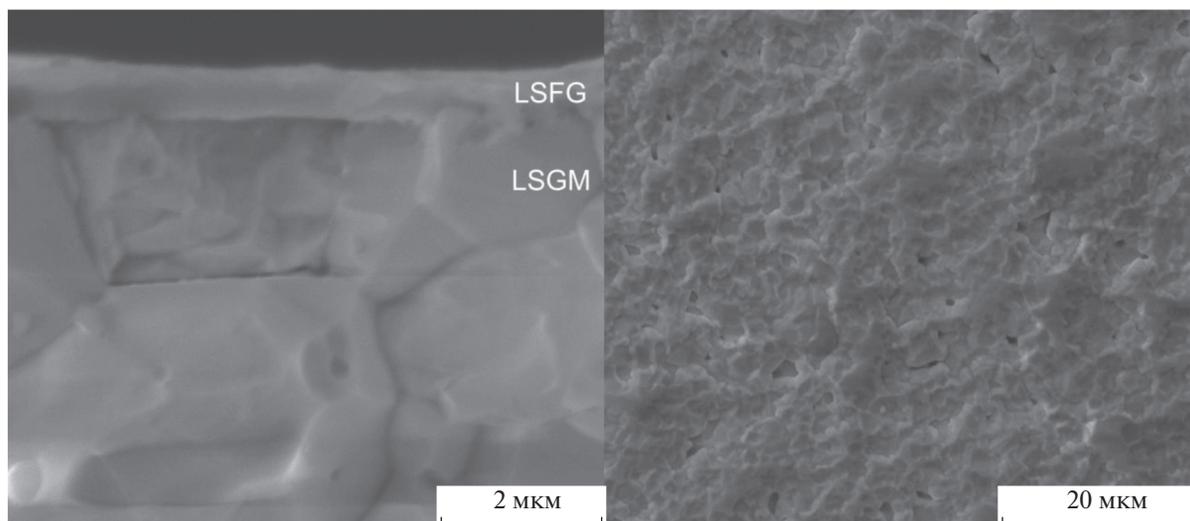


Рис. 2. Микрофотографии скола (а) и поверхности (б) образца LSGM с нанесенным слоем LSFG толщиной 600 нм.

электродов, и именно его вклад удалось уменьшить путем введения плотного подслоя LSFG. Таким образом, формирование плотного подслоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границе пористый электрод/электролит облегчает перенос ионов O^{2-} через эту границу.

На рис. 4 представлены температурные зависимости полного поляризационного сопротивления исследуемых электродов, а также энергии активации. Видно, что введение плотного подслоя LSFG толщиной 600 и 800 нм приводит к снижению поляризационного сопротивления электрода при 850°C на ~33 и 43% соответственно. Из литературы известно, что для процесса катодного восстановления при энергии активации около 1.4 эВ определяющим этапом является поверхностный обмен [12].

После проведения электрохимических испытаний, с поверхности образца с LSFG-покрытием толщиной 800 нм был снят пористый слой катода

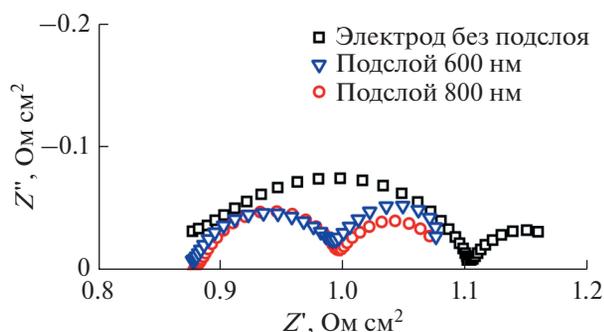


Рис. 3. Спектры импеданса симметричных ячеек LSFG//LSGM//LSFG без и с плотным подслоем LSFG.

LSFG-3005 и проведен рентгенофазовый анализ плотного покрытия (рис. 5). Поскольку покрытие тонкое, то на дифрактограмме присутствуют как рефлексы, соответствующие материалу покрытия LSFG, так и материалу электролита LSGM. Аморфной составляющей не обнаружено. Анализ полученных данных показал, что структура электролита LSGM незначительно отличается от структуры исходного порошка: при той же пространственной группе $R-3c$ параметры решетки составляют $a = 5.539 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c = 13.524 \pm 0.008 \text{ \AA}$.

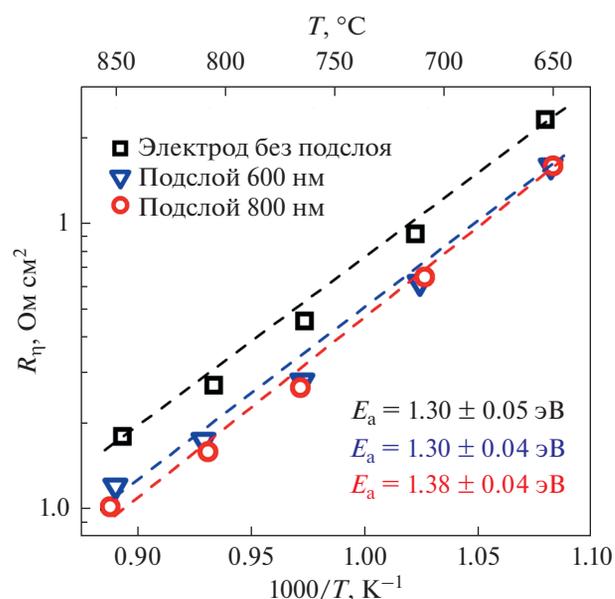


Рис. 4. Температурные зависимости поляризационного сопротивления образцов LSFG//LSGM//LSFG без и с плотным подслоем LSFG.

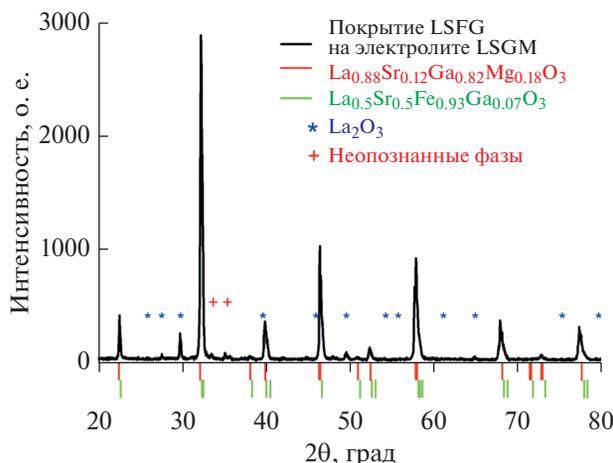


Рис. 5. Дифрактограмма образца LSGM с подслоем LSFG после электрохимических измерений.

Структура плотного покрытия LSFG описывается ромбоэдрической фазой с пространственной группой $R\bar{3}c$ и параметрами решетки $a = 5.518 \pm \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 13.449 \pm 0.009 \text{ \AA}$, ОКР $\approx 72 \text{ нм}$. Кроме того, в исследованной структуре присутствуют следы кубической и гексагональной модификации $\text{La}_2\text{O}_3 \approx 1 \text{ вес. \%}$ и следы неустановленных кристаллических фаз $\sim 1 \text{ об. \%}$.

Незначительное количество вторичных фаз (даже если они полностью локализованы в катодном подслое) не должно сильно влиять на проводимость LSFG. В литературе отсутствует информация о проводимости состава, соответствующего материалу плотного подслоя, который близок к $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Полная проводимость состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 800°C составляет 120 См/см [13, 14]. Однако введение Ga значительно снижает ее значение. Так, в [15] было показано, при 250°C проводимость $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ снижается в 2.8 раза при введении 10 мол. % Ga, а в [16] продемонстрировано, что добавка 20 мол. % Ga приводит к снижению проводимости $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ в 4 раза при 800°C . Таким образом, полную проводимость подслоя LSFG при 800°C можно оценить значением порядка 40 См/см . Ионная проводимость составов $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 800°C составляет 0.022 и 0.0056 См/см соответственно [16, 17]. Видно, что увеличение соотношения La/Sr ведет к снижению ионной проводимости. С другой стороны, допирование галлием повышает ионную составляющую проводимости. Введение 20 и 40 мол. % Ga приводит к росту ионной проводимости $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ в 1.7 и 2.3 раза соответственно [16]. Следовательно, ионная проводимость слоя LSFG при 800°C должна составлять $0.005\text{--}0.002 \text{ См/см}$, что в десятки раз меньше про-

водимости электролита LSGM (0.15 См/см при 800°C [18]). Однако, как было показано выше, наличие плотного подслоя снижает поляризационное сопротивление. По-видимому, это обусловлено не столько величиной ионной проводимости LSFG, сколько ее смешанным ион-электронным характером, который делает возможным протекание реакции восстановления кислорода по всей поверхности подслоя LSFG. Кроме того, смешанная проводимость способствует выравниванию концентрации ионов кислорода в объеме подслоя и, следовательно, позволяет использовать для переноса O^{2-} через границу катод/электролит всю площадь их контакта.

Таким образом, плотный катодный подслой должен характеризоваться некой оптимальной толщиной, обеспечивающей равномерное распределение ионов кислорода по всей поверхности на границе с электролитом. Дальнейшее увеличение толщины будет вносить дополнительный вклад в омическое сопротивление топливного элемента. Однако оптимальная толщина подслоя зависит от многих факторов: проводимости подслоя (ионной и электронной составляющей), микроструктуры и состава пористого катода, состава электролита, метода формирования и т.д. Так в работах [5] и [7] подслои LSFC близкого состава и толщины, но нанесенные разными методами (лазерная абляция и центрифугирование) на разные электролиты (YDC и GDC), привели к улучшениям катодных характеристик, отличающимся на порядок (300 и 29%, соответственно). Работ, в которых варьировалась толщина плотных подслоев, крайне мало. В [7] определено, что для подслоев $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ оптимальная толщина составляет порядка 200 нм . Тогда как в [19], где исследовались топливные элементы на несущем аноде, толщина плотного ка-

тодного подслоя La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}, при котором была достигнута наибольшая удельная мощность 2150 мВт/см² при 800°C, составляла 600 нм. В настоящей работе впервые представлены результаты получения и исследования плотных подслоев LSGF, сформированных методом магнетронного распыления. Исследование влияния толщины подслоя на поляризационное сопротивление является частью дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен один из вариантов получения многоэлементного покрытия La(Sr)Fe(Ga)O_{3-δ} (LSFG) на поверхности высокопроводящего твердого электролита La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-δ} (LSGM) методом магнетронного распыления и исследовано влияние плотных подслоев на электродные характеристики пористых катодов LSGF. Для формирования покрытий использовались две мишени: La_{0.4}Sr_{0.6}Fe_{0.95}Ga_{0.05}O_{3-δ} и La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.93}Ga_{0.07}O_{3-δ}. Показано, что наибольшее влияние на химический состав покрытия оказал химический состав мишени, тогда как варьирование атмосферы и дополнительный отжиг повлияли незначительно. По сравнению с элементным составом мишеней в покрытиях увеличилось содержание La и Ga, а содержание Sr и Fe уменьшилось.

Исследование электрохимических характеристик пористых электродов La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.95}Ga_{0.05}O_{3-δ} без и с плотным подслоем, сформированным методом магнетронного распыления, показало, что введение подслоев позволяет снизить поляризационное сопротивление на 30–40% за счет облегчения перехода ионов O²⁻ через границу электрод/электролит.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают благодарность сотруднику Лаборатории химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН к. х. н. Ш.М. Халиулдину за синтез исходных порошков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 19-38-50118.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures / Eds Irvine, J.T.S., Connor, P. London: Springer, 2013. 230 p.
2. Ishihara, T., Matsuda, H., Bustam, M.A., and Takita, Y., Oxide ion conductivity in doped Ga based perovskite type oxide, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 197.
3. Мурыгин, И.В. *Электродные процессы в твердых электролитах*, М.: Наука, 1991. 351 с. [Murygin, I.V., *Electrode processes in solid electrolytes* (in Russian), M.: Science, 1991. 351 p.]
4. Sun, C., Hui, R., and Roller, J., Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, p. 1125.
5. 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.
6. Dumaisnil, K., Fasquelle, D., Mascot, M., Rolle, A., et al., Synthesis and characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ films for solid oxide fuel cell cathodes, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 553, p. 89.
7. 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.
8. Dumaisnil, K., Carru, J.-C., Fasquelle, D., et al., Promising performances for a La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode with a dense interfacial layer at the electrode-electrolyte interface, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 2125.
9. De Vero, J.C., Develos-Bagarinao, K., Kishimoto, H., et al., Enhanced stability of solid oxide fuel cells by employing a modified cathode-interlayer interface with a dense La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin film, *J. Power Sources*, 2018, vol. 377, p. 128.
10. Никонов, А.В., Павздерин, Н.Б., Шкерин, С.Н., Гырдасова, О.И., Липилин, А.С. Создание многослойной керамической структуры для топливного элемента на основе катода La(Sr)Ga(Mg)O₃–La(Sr)Fe(Ga)O₃. *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. С. 307. [Nikonov, A.V., Pavzderin, N.B., Shkerin, S.N., Gyrdasova, O.I., and Lipilin, A.S., Fabrication of multilayer ceramic structure for fuel cell with La(Sr)Ga(Mg)O₃–La(Sr)Fe(Ga)O₃ cathode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, № 3, p. 369.]
11. Zhou, W., Ran, R., Shao, Z., et al., Barium- and strontium-enriched (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1+x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, p. 2687.
12. Park, K., Lee, C., Bae, J., and Yoo, Y., Structural and electrochemical properties of Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} cathode for IT-SOFC, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, p. 6852.
13. Coffey, G.W., Hardy, J., Pedersen, L.R., et al., Electrochemical properties of lanthanum strontium aluminum ferrites for the oxygen reduction reaction, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 1.

14. Tietz, F., Raj, I.A., Zahid, M., and Stover, D., Electrical conductivity and thermal expansion of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_{3-y}$ perovskites, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1753.
15. Шкерин, С.Н., Кузьмин, А.В., Гырдасова, О.И., Строева, А.Ю., Никонов, А.В. Электропроводность и термическое расширение $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2-0.5$; $y = 0-0.4$). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 172. [Shkerin, S.N., Kuz'min, A.V., Gyrdasova, O.I., Stroeveva, A.Yu., and Nikonov, A.V., Electrical conductivity and thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2-0.5$; $y = 0-0.4$), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 154.]
16. Kharton, V.V., Shaulo, A.L., Viskup, A.P., Avdeev, M., et al., Perovskite-like system $(\text{Sr,L a})(\text{Fe,G a})\text{O}_{3-\delta}$: structure and ionic transport under oxidizing conditions, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 150, p. 229.
17. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stover, 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.
18. Никонов, А.В., Шкерин, С.Н., Липилин, А.С., и др. Временная зависимость проводимости электролита $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2-\delta}$ изготовленного методом магнитно-импульсного прессования. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 783. [Nikonov, A.V., Shkerin, S.N., Lipilin, A.S., et al., Aging of electrolyte $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2-\delta}$ made using magnetic-pulse compaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 733.]
19. Smolyanskiy, E.A., Linnik, S.A., Lauk, A.L., Solovyev, A.A., et al., Magnetron sputtered LSC thin films for solid oxide fuel cell application, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 1115, p. 032080.

УДК 541.138.2

ОЦЕНКА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ КОБАЛЬТ-ХРОМОВОГО СПЛАВА STARBOND–CoS В РАСТВОРЕ NaCl

© 2021 г. Л. А. Бекетаева^а, К. В. Рыбалка^{а, *}, А. Д. Давыдов^{а, **}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: mamaison2000@yandex.ru

**e-mail: davydov@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 17.06.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Проведено измерение потенциала коррозии E_{corr} сплава STARBOND–CoS в 0.5 М растворе NaCl в течение 100 ч. Получены анодные и катодные потенциодинамические кривые в том же растворе после предварительной выдержки исследуемого образца в течение периода времени от 2 до 100 ч при потенциале коррозии E_{corr} . Методом тафелевской экстраполяции определены значения плотности коррозионного тока i_{corr} . Показано, что E_{corr} смещается за 100 ч от +9 до +275 мВ относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения (НХСЭ), а i_{corr} снижается до 40 нА/см². Полученные результаты объяснены самопассивацией сплава, которая обеспечивает его высокую коррозионную стойкость, позволяющую применять сплав STARBOND–CoS для изготовления имплантов.

Ключевые слова: общая коррозия, самопассивация, коррозионный потенциал, коррозионный ток

DOI: 10.31857/S0424857021040034

ВВЕДЕНИЕ

Кобальт-хромовые сплавы, содержащие некоторые количества молибдена и вольфрама, а также других компонентов в небольших количествах, находят широкое применение в первую очередь как материалы, используемые в стоматологии, а также при изготовлении имплантов других типов.

Одним из главных требований к материалу является очень высокая коррозионная стойкость. В большинстве работ по определению скорости коррозии таких сплавов используются растворы, моделирующие слюну. Главными компонентами растворов, ответственными за коррозию, являются хлориды натрия, калия, кальция, важным также является величина pH и наличие некоторых добавок.

Коррозионное поведение сплава STARBOND–CoS и близких к нему по составу сплавов исследовалось в работах [1–18] с использованием ряда химических (анализ растворов) и электрохимических (измерение коррозионного потенциала, импеданс, поляризационное сопротивление, циклическая вольтамперометрия, тафелевская экстраполяция) методов.

Надо заметить, что далеко не всегда поляризационные кривые имели тафелевские участки,

позволяющие надежно использовать метод тафелевской экстраполяции для определения i_{corr} . В ряде работ при сравнении различных сплавов проводилось сравнение поляризационного сопротивления без перевода в токи коррозии и определения скорости коррозии.

Сплавы системы Co–Cr–Mo находятся в пассивном состоянии в водных растворах благодаря образованию поверхностных оксидных пленок.

В работах [19–26] исследовали состав оксидных пленок на сплавах Co–Cr–Mo, обеспечивающих их пассивность в биологических растворах, и роль каждого компонента сплава.

Амиир и соавт. [6, 12] измеряли скорость коррозии сплава Wironit в искусственной слюне и нашли плотность тока коррозии 0.23 мкА/см², а с добавкой фтор-ионов –0.243 мкА/см². Добавки в раствор некоторых веществ увеличивали коррозионный ток. Особенно сильное влияние оказывали добавки H₂O₂, многократно увеличивающие ток коррозии.

По данным авторов работы [15], в зависимости от метода получения сплава Co–Cr–Mo, коррозия за 42 дня составляла от 0.054 до 0.501 мг/см².

Образцы сплава, полученные спеканием порошков, в зависимости от предобработки показа-

ли скорость коррозии, как отмечается авторами, от 6.22×10^{-6} до 141.19×10^{-9} А/см² [14]. По данным работы [17], в зависимости от типа предварительной обработки образцов сплава в Ringer's растворе плотность коррозионного тока изменяется от 9.3 до 25.2 мкА/см².

Скорость коррозии сплава Co–Cr–Mo в фосфатном буферном растворе, содержащем 9 г/л NaCl, составила 0.07 мм/год [13].

Авторы работы [16] определяли плотность коррозионного тока сплава Co–Cr–Mo, предназначенного для изготовления имплантов, в нескольких биологических растворах и получили значения от 1.65 до 2.59 мкА/см².

По данным работы [16], плотность коррозионного тока сплава в 0.01 М HCl составила 50.10 мкА/см², а в 3%-ном растворе NaCl 98.10 мкА/см². По результатам работы Гало и соавт. [4] плотность коррозионного тока сплава Co–Cr–W–Mo в искусственной слюне 0.02 мкА/см². Плотность коррозионного тока сплава Co–Cr–W, электролитически осажденного на низкоуглеродистой стали, составила в растворах хлорида натрия 10^{-6} А/см² [5].

При определении скорости коррозии особенно склонных к пассивации сплавов необходимо учитывать наличие длительного периода установления коррозионного потенциала после погружения исследуемого образца в агрессивный раствор. Этот период “самопассивации” сплава особенно длителен в нейтральных водных растворах [27].

В работах по определению скорости коррозии сплавов Co–Cr–Mo электрохимическими методами этому вопросу не было уделено необходимое внимание. Образцы не всегда выдерживались достаточно длительное время в агрессивном растворе перед началом снятия поляризационных кривых, а если и выдерживались какое-то время, то без какого-либо обоснования. В ряде случаев достаточно было выбрать такие условия проведения эксперимента, которые обеспечивали хорошую воспроизводимость результатов измерений.

В настоящей работе проведены эксперименты, на основании которых сделаны оценки плотности коррозионного тока сплава STARBOND–CoS в растворах хлорида натрия.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Все измерения проведены на образцах сплава STARBOND–CoS в растворах NaCl. Содержание основных компонентов сплава, превышающее 1%, приведено в табл. 1 по данным спецификации производителя.

Электродом служил торец цилиндра диаметром 8 мм, запрессованного в тефлоновую втулку. Поверхность электрода перед опытом обрабаты-

Таблица 1. Химический состав сплава STARBOND–CoS

Элемент	Co	Cr	W	Mo	Si
мас. %	59	25	9.5	3.5	1.0

вали наждачной бумагой зернистости Р 400, обезжировали этиловым спиртом и промывали в бидистиллате. Все измерения проведены в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке в условиях естественной аэрации при температуре 25°C. Потенциал электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Поляризация образца при проведении потенциодинамических измерений осуществлялась с помощью потенциостата IPC2000 compact (НПП ЭКОНИКС, Россия). Потенциодинамические кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Такая скорость развертки применяется в большинстве работ по коррозии. Измеряли потенциал разомкнутой цепи (коррозионный потенциал E_{corr}) и снимали потенциодинамические кривые после выдержки электрода в 0.5 М растворе NaCl в течение периода времени от 2 до 100 ч (в дальнейшем будем называть этот процесс “предварительной выдержкой электрода”) для учета влияния самопассивации на результаты измерений коррозионного тока.

Потенциодинамические кривые снимали, начиная от установившегося за определенное время (2–100 ч) потенциала E_{corr} в сторону анодных или катодных потенциалов. Воспроизводимость результатов позволила получать величины E_{corr} и i_{corr} с разбросом в пределах $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость E_{corr} от продолжительности предварительной выдержки электрода в растворе NaCl.

Коррозионный потенциал смещался в область более положительных значений в течение 100 ч и за этот период времени не достиг установившегося значения. Значительное смещение E_{corr} в сторону более положительных значений свидетельствует об усилении пассивности сплава во времени.

Для определения плотности коррозионного тока снимали потенциодинамические кривые после различной предварительной выдержки электродов, начиная от соответствующих значений E_{corr} . Ниже приведены кривые после наименьшей (2 ч) и наибольшей (100 ч) по продолжительности предварительной выдержки электродов. Все промежуточные кривые по форме аналогичны кривым на рис. 2б.

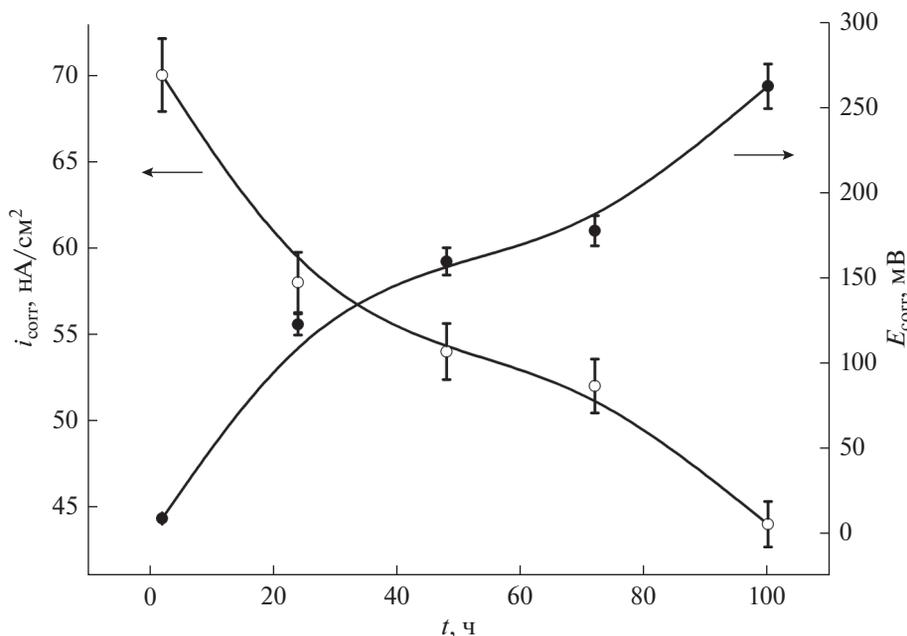


Рис. 1. Зависимости потенциала коррозии и плотности коррозионного тока сплава STARBOND-CoS в 0.5 М растворе NaCl от продолжительности предварительной выдержки образца в этом растворе.

Несколько подробнее рассмотрим эти рисунки. Кривые на рис. 2а имеют хорошо выраженные анодный и катодный тафелевские участки, что дает возможность использовать метод тафелевской экстраполяции для определения i_{corr} .

Некоторая несимметричность анодной и катодной кривых приводит к тому, что экстраполяция катодной кривой до E_{corr} дает величину плотности коррозионного тока $i_{\text{corr}} = 0.07$ мкА/см², а экстраполяция анодной кривой дает значение $i_{\text{corr}} = 0.03$ мкА/см². Анодная и катодная кривые не обязаны быть симметричными, если только кинетические параметры этих разных по природе процессов (анодного растворения и катодного восстановления растворенного кислорода) не совпадают.

Надо отметить большую величину тафелевского наклона катодной кривой. Он в данном случае составляет примерно 270 мВ. Наклон анодной кривой 124 мВ. При больших длительностях предварительной выдержки электрода оба наклона еще больше. Наклоны катодных кривых могут составлять несколько сотен мВ. Большие тафелевские наклоны катодных кривых наблюдались неоднократно на сталях в нейтральных растворах NaCl, например [28–31]. Это может быть связано с наличием оксидных пленок на сталях с высоким перенапряжением катодных реакций. Большой наклон мог бы быть связан с наличием концентрационной поляризации. Но наши спе-

циальные эксперименты с включением и выключением перемешивания раствора во время снятия кривых исключили такое объяснение.

Тезис об оксидных пленках, отвечающих за большой наклон тафелевских участков катодных кривых, может быть подтвержден рис. 3. Перед снятием катодной кривой электрод был выдержан в течение одного часа при потенциале –500 мВ для восстановления оксида. В этом случае вся кривая лежит в области более отрицательных потенциалов и значительно больших токов. Если отметить прямолинейный участок в области самых высоких потенциалов и экстраполировать его до E_{corr} , то наклон участка составит около 140 мВ, что значительно меньше, чем без предварительного катодного восстановления оксида, и подтверждает наличие оксидной пленки как причины больших тафелевских наклонов на катодных потенциодинамических кривых.

Обратимся к анализу кривых после 100-часовой выдержки (рис. 2б). Эти кривые имеют ряд особенностей. Во-первых, несимметричность анодной и катодной кривых значительно больше, чем на рис. 2а. Во-вторых, и на анодной, и на катодной кривой можно выделить прямолинейные участки с двумя разными наклонами. В области потенциалов (заштрихованной на рис. 2б) примерно ± 20 мВ от E_{corr} имеются отклонения от этих участков, очевидно, связанные с взаимным влиянием анодного и катодного процессов. Аналогичная форма катодной потенциодинамической

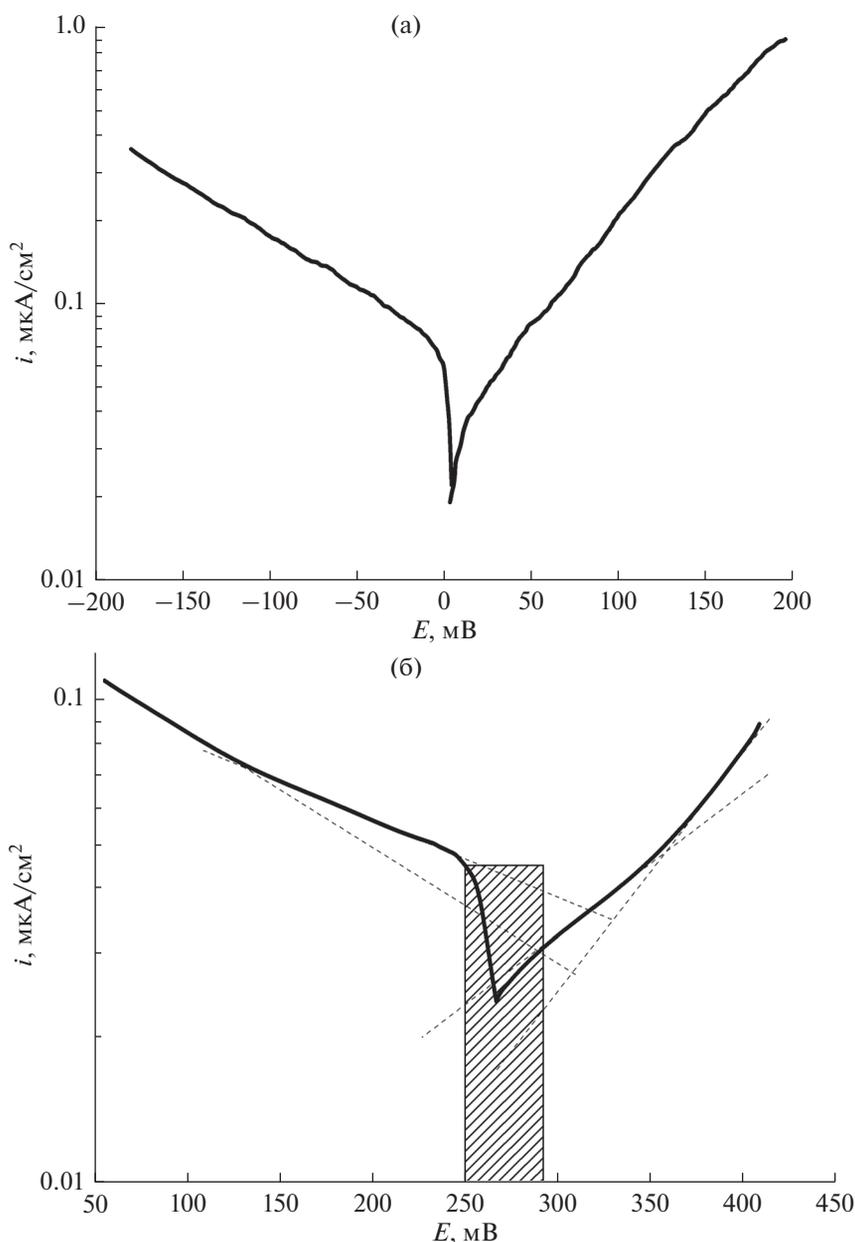


Рис. 2. Потенциодинамические кривые, полученные после предварительной выдержки электрода в растворе при потенциале коррозии в течение различного времени: а – 2, б – 100 ч.

кривой с двумя наклонами (две катодные реакции: восстановление растворенного кислорода и выделение водорода) была получена нами экспериментально и соответствующими расчетами в работе [32]. Объяснить наличие двух наклонов на анодной кривой для сплава сложного состава вряд ли возможно. Однако такой факт должен быть отмечен.

Экстраполяция катодного тафелевского участка ближнего к $E_{\text{согг}}$ до $E_{\text{согг}}$ дала значение $i_{\text{согг}} = 0.044 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Экстраполяция анодного тафе-

левского участка ближнего к $E_{\text{согг}}$ до $E_{\text{согг}}$ дала значение $i_{\text{согг}}$ около $0.03 \text{ мкА}/\text{см}^2$.

В коррозионных исследованиях допускается определение плотности коррозионного тока при экстраполяции на потенциал коррозии только одной поляризационной кривой, как правило катодной [33–35]. Такой подход к определению $i_{\text{согг}}$ привел нас к результатам, приведенным на рис. 1 вместе с результатами изменения $E_{\text{согг}}$. Плотность тока коррозии за 100 ч снизилась до столь низких значений, как $40 \text{ нА}/\text{см}^2$. Самопассивация сплава

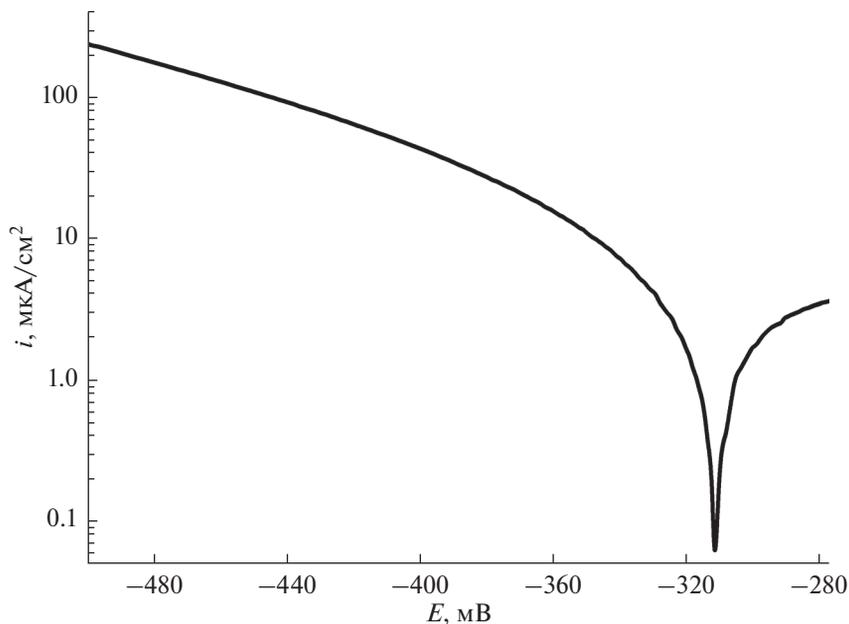


Рис. 3. Потенциодинамические кривые, полученные после предварительной выдержки электрода из сплава STARBOND-CoS при потенциале -500 мВ.

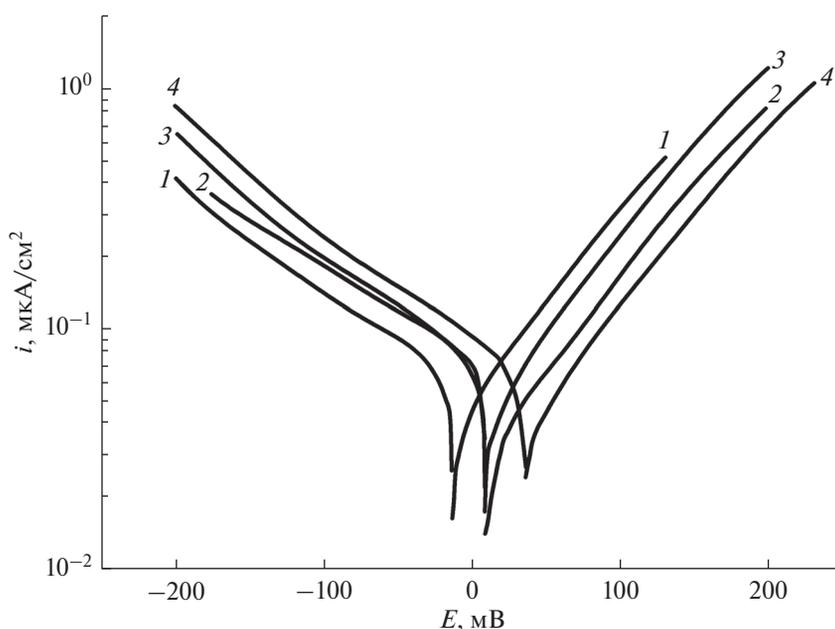


Рис. 4. Анодные и катодные потенциодинамические кривые, полученные на сплаве STARBOND-CoS после двухчасовой выдержки в растворах: 1 – 0.5 М NaCl + 0.01 М NaOH, 2 – 0.5 М NaCl, 3 – 0.5 М NaCl + 0.01 М HCl, 4 – 0.5 М NaCl + 0.1 М HCl.

в растворе NaCl происходит медленно и значительно снижает скорость коррозии. Так как потенциал коррозии, как и скорость коррозии, не достиг за 100 ч своего установившегося значения, наша оценка плотности коррозионного тока является оценкой сверху.

Добавки кислоты немного смещают E_{corr} в сторону более положительных потенциалов, а небольшая добавка щелочи сместила E_{corr} в сторону отрицательных значений, рис. 4. Плотность коррозионного тока во всех этих растворах составляет 0.07 ± 0.01 мкА/см².

ВЫВОДЫ

Измерено изменение потенциала коррозии E_{corr} сплава STARBOND—CoS (Co—Cr—W—Mo—Si) в 0.5 М растворе NaCl в течение 100 ч. Потенциал E_{corr} за 100 ч изменился примерно от +9 до +275 мВ за счет самопассивации сплава.

Получены потенциодинамические кривые на сплаве в том же растворе после различного времени выдержки электрода при E_{corr} : 2, 24, 48, 72 и 100 ч. Кривые имеют тафелевские участки, что позволило оценить плотность коррозионного тока i_{corr} методом тафелевской экстраполяции.

В результате отсутствия симметрии анодной и катодной кривых, их экстраполяция дает различные значения i_{corr} . Получена зависимость i_{corr} от времени выдержки электрода, определенная из анализа катодных кривых. Величина i_{corr} снизилась за 100 ч вплоть до почти 40 нА/см².

Представлено экспериментальное подтверждение того, что причиной больших тафелевских наклонов является наличие на электроде оксидной пленки.

Так как потенциал коррозии, как и скорость коррозии, снижаясь, не достигли за 100 ч своего установившегося значения, наша оценка плотности коррозионного тока является оценкой сверху.

Сплав STARBOND—CoS имеет большую склонность к довольно медленной и глубокой самопассивации. Это делает сплав очень стойким против коррозии и позволяет использовать его для изготовления имплантов, а также должно учитываться при исследовании электрохимических и коррозионных свойств этого сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Giacomelli, F.C., Giacomelli, C., and Spinelli, A., Behavior of a Co—Cr—Mo biomaterial in simulated body fluid solutions studied by electrochemical and surface analysis techniques, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, vol. 15, p. 541.
- Reclaru, L., Lüthy, H., Eshler, P.I., Blatter, A., and Susz, C., Corrosion behaviour of cobalt—chromium dental alloys doped with precious metals, *Biomaterials*, 2005, vol. 26, p. 4358.
- Manaranche, C. and Hornberger, H., Corrosion and biocompatibility of dental alloys, *Europ. Cells and Materials*, 2005, vol. 9, p. 35.
- Galo, R., Ribeiro, R.F., Rodrigues, R.C.S., Rocha, L.A., and Mattos, M.C., Effects of chemical composition on the corrosion of dental alloys, *Braz. Dent. J.*, 2012, vol. 23, p. 141.
- Kuznetsov, V.V., Filatova, T.A., Telezhkina, A.V., and Kruglikov, S.S., Corrosion resistance of Co—Cr—W coatings obtained by electrodeposition, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, no. 7, p. 2267.
- Ameer, M.A., Khamis, E., and Al-Motlaq, M., Electrochemical behaviour of recasting Ni—Cr and Co—Cr non precious dental alloys, *Corrosion Science*, 2004, vol. 46, p. 2825.
- Sharma, M., Kumar, A.V.R., Singh, N., Adya, N., and Saluja, B., Electrochemical corrosion behavior of dental implant alloys in artificial saliva, *J. Mater. Engineering and Performance*, 2008, vol. 17, p. 695.
- Sharma, M., Kumar, A.V.R., and Singh, N., Electrochemical corrosion behaviour of dental implant alloys in saline media, *J. Mater. Sci. Mater. Med*, 2008, vol. 19, p. 2647.
- Taher, N.M. and Al Jabab, A.S., Galvanic corrosion behavior of implant superstructure dental alloys, *Dental Materials*, 2003, vol. 19, p.54.
- Renita, D., Rajendran, S., and Chattree, A., Influence of artificial saliva on the corrosion behavior of dental alloys: a review, *Indian J. Advances in Chem. Sci.*, 2016, vol. 4, p. 478.
- Capelo, S., Proença, L., Fernandes, J.C.S., and Fonseca, I.T.E., Galvanic corrosion of two non noble dental alloys, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, p. 593.
- Ameer, M.A., Khamis, E., and Al-Motlaq, M., Electrochemical behavior of non-precious dental alloys in bleaching agents, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, p. 141.
- Nascimento, M.L., Mueller, W.-D., Carvalho, A.C., and Tomás, H., Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system, *Dental Materials*, 2007, vol. 23, p. 369.
- Bălă, D.I., Doicin, C.V., Cotrut, C.M., Ulmeanu, M.E., Ghionea, I.G., and Tarbă, C.I., Sintering the beaks of the elevator manufactured by direct metal laser sintering (DMLS) process from Co—Cr alloy, *Metalurgija*, 2016, vol. 4, p. 663.
- Alifui-Segbaya, F., Foley, P., and Williams, R.J., The corrosive effects of artificial saliva on cast and rapid manufacture-produced cobalt chromium alloys, *Rapid Prototyping J.*, 2013, vol. 19, p. 95.
- Hsu, R.W.-W., Yang, C.-C., Huang, C.-A., and Chen, Y.-S., Electrochemical corrosion studies on Co—Cr—Mo implant alloy in biological solutions, *Mater. Chem. and Phys.*, 2005, vol. 93, p. 531.
- Tchana, D.V., Simescu-Lazar, F., Drevet, R., Aaboubi, O., Fauré, J., Retraint, D., and Benhayoune, H., Influence of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behavior of Co₂₈Cr₆Mo alloy in Ringer's solution, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1091.
- Puskas, T., Jevremovic, D., Williams, R. J., Eggbeer, D., Vukelic, D., and Budak, I., A comparative analysis of the corrosive effect of artificial saliva of variable pH on

- DMLS and cast Co–Cr–Mo dental alloy, *Materials*, 2014, vol. 7, p. 6486.
19. Metikoš-Huković, M., Pilić, Z., Babić, R., and Omanović, D., Influence on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, 2006, vol. 2, p. 693.
 20. Metikoš-Huković, M. and Babić, R., Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt–chromium–molybdenum alloy, *Corrosion Sci.*, 2007, vol. 49, p. 3570.
 21. Xin, X-Z., Chen, J., Xiang, N., Gong, Y., and Wei, B., Surface characteristics and corrosion properties of selective laser melted Co–Cr dental alloy after porcelain firing, *Dental Materials*, 2014, vol. 30, p. 263.
 22. Milosev, I. and Strehblow, H.H., The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 2767.
 23. Kocijan, A., Milosev, I., and Pihlar, B., Cobalt-based alloys for orthopaedic applications studied by electrochemical and XPS analysis, *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 2004, vol. 15, p. 643.
 24. Hodgson, A.W.E., Kurz, S., Virtanen, S., Fervel, V., Olsson, C.A., and Mischler, S., Passive and transpassive behaviour of Co–Cr–Mo in simulated biological solutions, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 2167.
 25. Hanawa, T., Hiromoto, S., and Asami, K., Characterization of the surface oxide film of a Co–Cr–Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, vol. 183, p. 68.
 26. Li, Y., Wang, K., He, P., Huang, B.X., and Kovacs, P., Surface-enhanced Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on implant Co–Cr–Mo alloy in biosimulating solutions, *J. Raman. Spectrosc.*, 1999, vol. 30, p. 97.
 27. Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Effect of self-passivation on the electrochemical and corrosion behavior of alloy C-22 in NaCl solutions, *Corros. Sci.*, 2012, vol. 54, p. 161.
 28. Zhang, X.L., Jiang, Zh.H., Yao, Zh.P., Song, Y., and Wu, Zh.D., Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, p. 581.
 29. Priyantha, N., Jayaweera, P., Macdonald, D.D., and Sun, A., An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 572, p. 409.
 30. Caceres, L., Vargas, T., and Herrera, L., Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in un-buffered sodium chloride solutions using a superposition model, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, p. 3168.
 31. Sfaira, M., Srhiri, A., Takenouti, H., Ficquelmont Loizos, M., Ben Bachir, A., and Khalakhil, M., Corrosion of Mild Steel in low Conductive Media simulating Natural Waters, *J. Appl. Electrochem.*, 2001, vol. 31, p. 537.
 32. Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Катодная составляющая коррозионного процесса: поляризационная кривая с двумя тафельскими участками. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 523. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Cathodic component of corrosion process: polarization curve with two Tafel portions, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 456.]
 33. Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A., *Fundamentals of the Electrochemical Corrosion*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2000, chapter 6.
 34. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, N.Y.: Springer, 2010, chapter 7.
 35. Mansfeld, F., in *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 6, Fontana, G. and Staehle, R.W., Eds., N.Y.: Plenum, 1976, chapter 2.

УДК 544.653.2/3

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДОПИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Р. А. Манжос^{а, *}, А. С. Коткин^а, В. К. Кочергин^{а, б}, А. Г. Кривенко^а

^аИнститут проблем химической физики РАН

просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 Россия

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

Поступила в редакцию 06.11.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 18.12.2020 г.

Проанализировано изменение константы скорости электронного переноса для ряда модельных редокс-реакций после плазмоэлектрохимической обработки импульсами анодной плазмы поверхности пленочного электрода из допированного бором алмаза.

Ключевые слова: допированный бором алмаз, электролизная плазма, электронный перенос, редокс-реакции, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$

DOI: 10.31857/S042485702105011X

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой устойчивости sp^3 -углерода к воздействию активных интермедиатов допированный бором алмаз (ДБА) находит широкое применение в качестве электродного материала в электрохимических устройствах очистки сточных вод от токсичных и трудно биоокисляемых органических экополлютантов [1]. Однако его недостатком является относительно низкая скорость электронного переноса (ЭП), ограничивающая производительность таких систем. В данной работе было изучено влияние плазмоэлектрохимической модификации поверхности пленочного ДБА-электрода на скорость ЭП внешне- и внутрисферных электродных реакций ряда модельных редокс-систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды представляли собой пленку ДБА толщиной 10–20 мкм с содержанием бора ~0.1 ат. %, нанесенную на проводящую кремниевую подложку. Контакты к кремниевой пластине приклеивали проводящим клеем и изолировали ее тыльную и боковую поверхности герметиком. Перед измерениями электроды активировали катодно-анодной поляризацией при –1.8 В (30 мин) и 1.8 В (30 мин) в 0.5 М H_2SO_4 . Модификацию электродов производили в двухэлектродной термостатируемой ячейке импульсным воздействием электродной анодной плазмы, образующейся при наложении 20–50 импульсов напряжения амплитудой 300 В относительно графитовой пластины, в 1 М Na_2SO_4 [2, 3].

Измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили с помощью потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия) в трехэлектродной кварцевой ячейке, фоновым электролитом во всех случаях, кроме раствора FeSO_4 , был 1 М Na_2SO_4 . Концентрация $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeSO_4 составляла 5 мМ. Вода для приготовления растворов дважды перегонялась в кварцевой посуде. Величины констант скорости ЭП k^0 для редокс-систем оценивались из анализа зависимостей разности потенциалов пиков ЦВА (ΔE) от скорости развертки потенциала (v) [4].

Изображения поверхности электродов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с помощью прибора Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 1б приведены СЭМ-изображения исходного и обработанного плазмой ДБА-электродов. Как видно из рисунка, острые края алмазных кристаллитов исходного ДБА (рис. 1а) не-

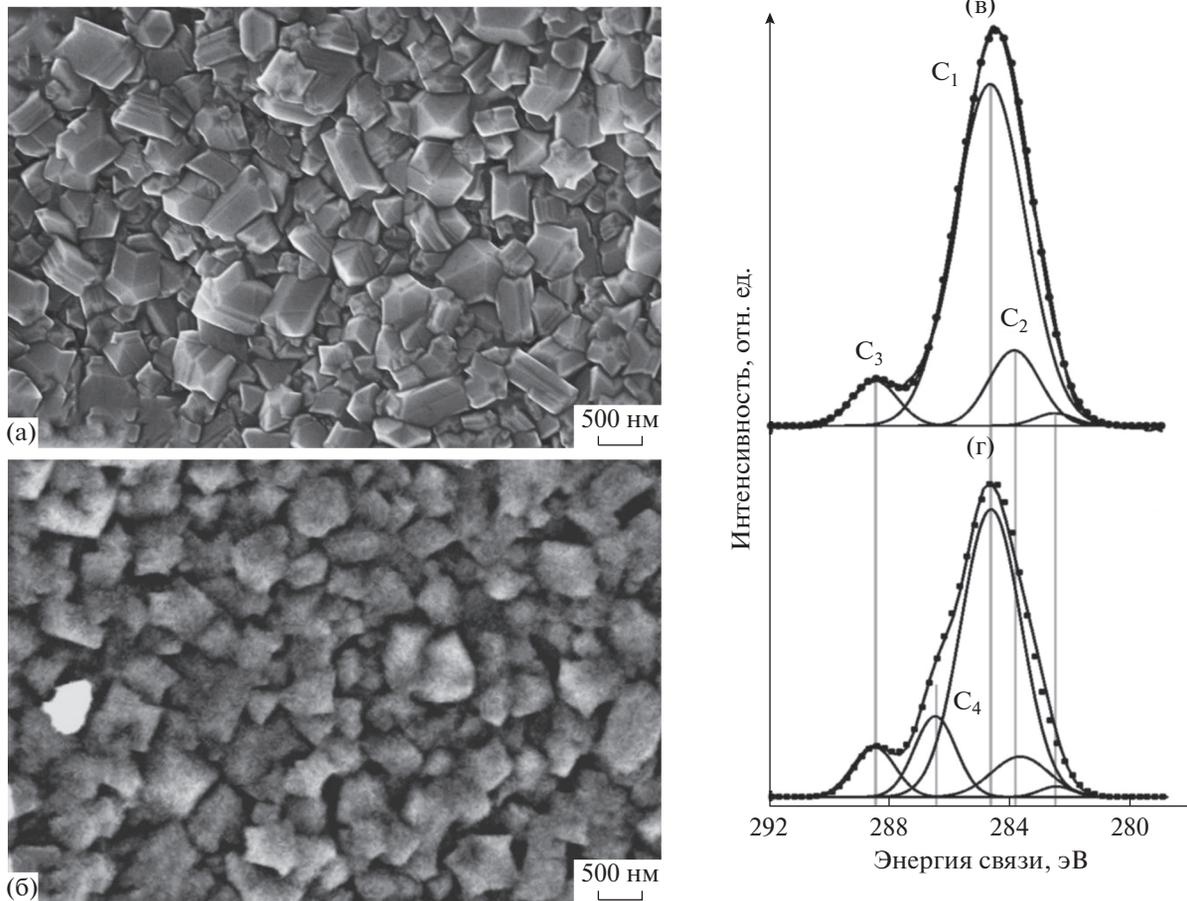


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и С 1s спектры высокого разрешения (в, г) исходного (а, в) и модифицированного (б, г) ДБА-электродов.

сколькo скругляются после плазмоэлектрохимической обработки (рис. 1б), что указывает на частичное растворение участков с наибольшей кривизной поверхности. РФЭ-спектры С 1s, приведенные на рис. 1в и 1г, демонстрируют существенное различие для исходного и обработанного образцов. Основной для обоих спектров пик С₁ можно приписать углероду в sp^3 -состоянии, так как его положение (284.7 ± 0.1 эВ) характерно для описанного в литературе аналогичного пика, регистрируемого на поликристаллических пленках ДБА [5]. Согласно литературным данным, разность энергий пиков, соответствующих sp^3 С и sp^2 С, составляет $-(0.7-1.3)$ эВ [6] и, таким образом, пик С₂, находящийся при меньших на 0.8–0.9 эВ энергиях относительно С₁, можно отнести к sp^2 -углероду. Пик С₃, наблюдаемый в обоих случаях при наиболее высоких энергиях связи (на 4.0–4.5 эВ больше, чем пик С₁), может быть отнесен к карбоксильным функциональным группам. В то же время С₄, регистрируемый только на обработанном плазмой электроде при энергиях на

1.8–2.0 эВ выше, чем у С₁, можно отнести к эфирным и/или карбонильным функциональным группам [6]. Интерпретация небольших пиков при энергиях 282–283 эВ является затруднительной вследствие отсутствия однозначных литературных данных. Приведенные результаты деконволюции С 1s-спектров указывают на преимущественное образование только карбоксильных групп на поверхности исходного ДБА-электрода в результате его предварительной активации, использованной в данной работе. Последующая плазмоэлектрохимическая обработка анодной плазмой еще более увеличивает степень окисления ДБА, но в отличие от электрохимического воздействия формирует на поверхности функциональные группы различной природы. Дополнительно к имеющимся карбоксильным регистрируется наличие значительного количества эфирных и/или карбонильных групп, причем количество первых несущественно возрастает по сравнению с исходным образцом.

На рис. 2а–2в приведены ЦВА, измеренные на исходном и модифицированном ДБА-электро-

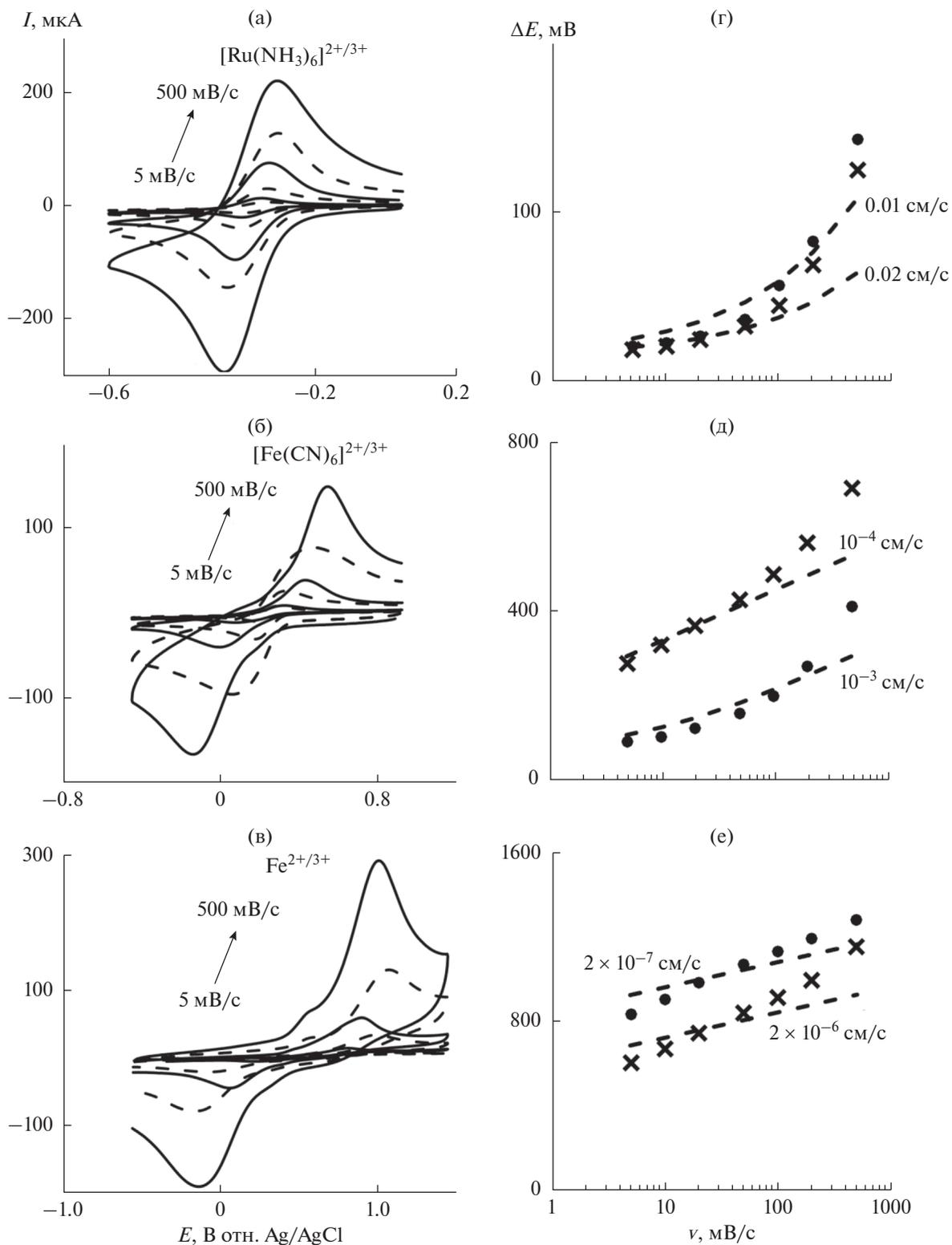


Рис. 2. ЦВА, измеренные в растворах 0.1 М Na_2SO_4 + 5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (а), 0.1 М Na_2SO_4 + 5 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (б) и 5 мМ FeSO_4 + 0.25 М H_2SO_4 (в), и соответствующие зависимости $\Delta E(v)$ для исходного (●) и модифицированного (×) ДБА-электродов (г, д, е). ЦВА на исходном ДБА и расчетные кривые для указанных величин k^0 приведены пунктирными линиями.

дах. Следует отметить, что для всех редокс-систем регистрируемые токи увеличиваются в ~ 2 раза после модификации электрода, которая, очевидно, приводит к увеличению электрохимически активной площади электрода вследствие дополнительной активации и очистки поверхности. В случае редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ величина ΔE несколько увеличивается, а для $\text{Fe}^{2+/3+}$ — уменьшается после модификации электрода. На ЦВА-кривых для последней редокс-системы (рис. 2в) помимо основных пиков отчетливо видны пики с амплитудой в 5–10 раз меньше и $\Delta E \approx 60\text{--}180$ мВ. Аналогичные, но менее отчетливые пики, можно выделить и в случае $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Наличие второй пары пиков можно объяснить электрохимической неоднородностью поверхности исходного и модифицированного ДБА-электродов: на более активных участках, составляющих 5–10% от менее активной поверхности, реакция протекает с большей скоростью, чем на основной части, для которой характерна существенно более низкая величина k^0 . Наблюдаемая аддитивность токов от различающихся по скорости электронного переноса участков ДБА предполагает отсутствие перекрывания диффузионных слоев (толщиной l_D) активных центров. Оценка $l_D \geq 15$ мкм для $v = 1$ В/с и типичного для водных растворов коэффициента диффузии 10^{-5} см²/с [7] означает, что эти центры находятся на еще большем расстоянии друг от друга.

Экспериментальные и рассчитанные зависимости $\Delta E(v)$ приведены на рис. 2г–2е. Для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ величина $k^0 = (1\text{--}2) \times 10^{-2}$ см/с для исходного ДБА ожидаемо близка к полученной ранее для стеклоглеродного электрода [2] и практически не изменяется после обработки анодной плазмой, что не является удивительным с учетом внешнесферного характера ЭП для этой системы. С другой стороны, на исходном ДБА константа скорости ЭП для редокс-пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ принимает аномально низкое значение $k^0 \approx 2 \times 10^{-7}$ см/с, что на порядок меньше, чем даже на нефункционализированных углеродных наностенках (УНС) [4]; после обработки анодной плазмой k^0 несколько увеличивается до $\sim 2 \times 10^{-6}$ см/с, но все равно остается крайне низкой, близкой к аналогичной величине для УНС. Причиной этого, по видимому, является то обстоятельство, что появившиеся на поверхности электрода после обработки электролизной плазмой дополнительные кислородсодержащие функциональные группы не являются активными центрами ЭП для редокс-системы $\text{Fe}^{2+/3+}$. Необходимо отметить, что оценка k^0 для более активных центров по величине $\Delta E \approx 60\text{--}180$ мВ дает величину, большую на ~ 3 порядка, чем для основной поверхности. В отличие от $\text{Fe}^{2+/3+}$ для системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ после

модификации ДБА-электрода происходит заметное уменьшение величины k^0 от $\sim 10^{-3}$ до $\sim 10^{-4}$ см/с. Возможным объяснением этого эффекта является высказанное в [8] утверждение, что скорость ЭП для системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ чувствительна к морфологии поверхности, а не к наличию на ней функциональных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано изменение константы скорости электронного переноса для модельных редокс-реакций ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$) в результате плазмоэлектрохимической обработки поверхности ДБА-электрода. Наблюдаемый разнонаправленный эффект обусловлен изменением морфологии и/или функционализацией поверхности ДБА кислородсодержащими группами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. х. н. Корниенко В.Л. за предоставление образцов поликристаллического ДБА.

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. Panizza, M. and Cerisola, G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, p. 191.
2. Кривенко, А.Г., Манжос Р.А., Кочергин, В.К. Влияние плазмоэлектрохимической 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.]
3. Belkin, P.N., Yerokhin, A., and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 307, p. 1194.
4. Кривенко, А.Г., Комарова, Н.С., Стенина, Е.В., Свиридова, Л.Н., Миронович, К.В., Шульга, Ю.М., Манжос, Р.А., Доронин, С.В., Кривченко, В.А. Электрохимическая модификация электродов на основе высокоориентированных углеродных на-

- ностенок. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1090. [Krivenko, A.G., Komarova, N.S., Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Mironovich, K.V., Shul'ga, Y.M., Manzhos, R.A., Doronin, S.V., and Krivchenko, V.A., Electrochemical modification of electrodes based on highly oriented carbon nanowalls, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 963.]
5. Ghodbane, S., Ballutaud, D., Omnès, F., and Agnès, C., Comparison of the XPS spectra from homoepitaxial {111}, {100} and polycrystalline boron-doped diamond films, *Diam. Relat. Mater.*, 2010, vol. 19, p. 630.
 6. Hutton, L.A., Iacobini, J.G., Bitziou, E., Channon, R.B., Newton, M.E., and Macpherson, J.V., 2013. Examination of the factors affecting the electrochemical performance of oxygen-terminated polycrystalline boron-doped diamond electrodes, *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, p. 7230.
 7. Banks, C.E., Davies, T.J., Wildgoose, G.G., and Compton, R.G., Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites, *Chem. Commun.*, 2005, vol. 7, p. 829.
 8. Novoselova, I.A., Fedoryshena, E.N., Panov, E.V., Bochechka, A.A., and Romanko, L.A., Electrochemical properties of compacts of nano- and microdisperse diamond powders in aqueous electrolytes, *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46, p. 748.