

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 58, номер 9, 2022

---

---

## Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021). Часть 2

- Применение флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна к анализу электрохимического шумового сопротивления  
*Б. М. Графов, А. Л. Клюев, А. Д. Давыдов* 491
- Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля  
*Ю. М. Вольфович, А. Ю. Рычагов, В. Е. Сосенкин* 496
- Численное моделирование вольтамперограмм и хроноамперограмм для модифицированного пористой пленкой электрода  
*А. П. Леонтьев, К. С. Напольский* 508
- Реакция восстановления кислорода на Pt-нанонитях, синтезированных в сверхтекучем гелии  
*Р. А. Манжос, В. К. Кочергин, А. Г. Кривенко, А. В. Карабулин, В. И. Матюшенко* 519
- Реакция электровосстановления кислорода на модифицированных углеродных нанотрубках в щелочном электролите  
*В. А. Богдановская, И. Е. Вернигор, М. В. Радина, Н. В. Панченко, В. Н. Андреев* 523
- Предельный ток электроосаждения металла на вращающийся дисковый электрод: роль состава и транспортных свойств раствора  
*В. М. Волгин, Т. Б. Кабанова, В. Н. Андреев, А. Д. Давыдов* 535
- Реакция восстановления кислорода на углеродных материалах, полученных из карбида хрома  
*Х. К. В. Нгуен, Я. Нэрут, Х. Касук, В. Грозовский, Т. Томберг, И. Талло, Р. Палм, М. Коппель, Т. Романн, Р. Хярмас, Я. Арувяли, М. Кюлавиир, Э. Луст* 551
- 

## Регулярные статьи

- Влияние природы растворителя на состав катодных осадков, образующихся на стальном электроде при электроосаждении и растворении металлического лития  
*А. Л. Иванов, С. Э. Мочалов, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын* 569
- Низкотемпературный суперконденсатор с электролитом на основе фтористого водорода и ионной жидкости  
*Д. Ю. Грызлов, А. Ю. Рычагов, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, В. Н. Андреев, Ф. А. Ворошилов* 579
- Холоднокатаные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода  
*А. И. Федосеева, Н. Б. Морозова, А. И. Донцов, О. А. Козадеров, А. В. Введенский* 584
- 

## Некролог

Лев Исаевич Кришталик (1927–2022)

- Б. М. Графов, А. Д. Давыдов, И. Г. Медведев, Ю. В. Плесков* 596
- 
-



## ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ ЭЙНШТЕЙНА К АНАЛИЗУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2022 г. Б. М. Графов<sup>a</sup> \*, А. Л. Ключев<sup>a</sup>, А. Д. Давыдов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: boris.grafov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 09.03.2022 г.

В рамках флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна проведен теоретический анализ шумового сопротивления для двух классических электрохимических цепей переменного тока: Эршлера–Рэндлса и Фрумкина–Мелик-Гайказяна. Показано, что при увеличении периода считывания шумового сигнала шумовое сопротивление цепи Эршлера–Рэндлса стремится к предельному значению, которое совпадает с сопротивлением замедленного разряда. Асимптотическое поведение цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна имеет другой характер. При увеличении периода считывания шумового сигнала кривая шумового сопротивления цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна переходит в прямую, наклон которой обратно пропорционален термодинамической емкости электрода. Флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна может быть применена к теоретическому анализу шумового сопротивления и других электрохимических цепей переменного тока.

**Ключевые слова:** электрохимический шум, флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна, шумовое сопротивление, цепь Эршлера–Рэндлса, цепь Фрумкина–Мелик-Гайказяна

DOI: 10.31857/S0424857022090067

### ВВЕДЕНИЕ

Понятие шумового сопротивления ( $R_{\text{noise}}$ ) широко используется в шумовом анализе электрохимических систем [1–12]. Стандартным определением шумового сопротивления ( $R_{\text{noise}}$ ) служит уравнение (1):

$$R_{\text{noise}} = \frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}}{\sqrt{\langle i^2 \rangle}}. \quad (1)$$

В уравнении (1) ( $\langle \varepsilon^2 \rangle$ ) представляет собой дисперсию случайного напряжения ( $\varepsilon$ ) в разомкнутой цепи, а ( $\langle i^2 \rangle$ ) – дисперсию случайного электрического тока ( $i$ ) в режиме короткого замыкания. Угловые скобки обозначают статистическое усреднение. Согласно (1), шумовое сопротивление равно отношению стандартного отклонения потенциального шума к стандартному отклонению токового шума.

В основе уравнения (1) лежат два флуктуационно-диссипационных соотношения Найквиста [13–17] для резистора с сопротивлением ( $R$ ):

$$\langle i^2 \rangle = 4kTR^{-1}B, \quad (2)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = 4kTRB, \quad (3)$$

где ( $kT$ ) – произведение постоянной Больцмана ( $k$ ) и температуры ( $T$ ), ( $B$ ) – частотная полоса пропускания измерительной аппаратуры. Из (2) и (3) находим:

$$\frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}}{\sqrt{\langle i^2 \rangle}} = R. \quad (4)$$

Сопоставление уравнений (1) и (4) показывает, что согласно флуктуационно-диссипационным соотношениям Найквиста шумовое сопротивление резистора ( $R_{\text{noise}}$ ) совпадает с его электрическим сопротивлением ( $R$ ). Если исследуемая цепь является более сложной, чем простой резистор, то уравнение (1) определяет некоторое эффективное шумовое сопротивление изучаемой электрохимической цепи.

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

Первые работы по теории броуновского движения были выполнены в рамках флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна [18–20]. Флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна будет применена в настоящей работе. В случае резистора пара флуктуационно-диссипационных соотношений Эйнштейна включает уравнение (5) для дисперсии ( $\langle q^2 \rangle$ ) случайного количества электричества ( $q$ ), измеряемого в режиме короткого замыкания резистора, и уравнение (6) для дисперсии ( $\langle \psi^2 \rangle$ ) потенциальной броуновской координаты ( $\psi$ ), измеряемой в режиме разомкнутой цепи.

$$\langle q^2 \rangle = 2kTR^{-1}\tau, \quad (5)$$

$$\langle \psi^2 \rangle = 2kTR\tau. \quad (6)$$

Время ( $\tau$ ) представляет собой верхний предел интегрирования как в интеграле, определяющем токовую броуновскую координату ( $q$ ), так и в интеграле, определяющем потенциальную броуновскую координату ( $\psi$ ).

$$q = \int_0^\tau i(t') dt', \quad \psi = \int_0^\tau \varepsilon(t') dt'. \quad (7)$$

Одновременно, время ( $\tau$ ) является периодом считывания как броуновской координаты ( $q$ ), так и броуновской координаты ( $\psi$ ).

Из уравнений (5) и (6) находим

$$\frac{\sqrt{\langle \psi^2 \rangle}}{\sqrt{\langle q^2 \rangle}} = R. \quad (8)$$

Уравнение (8) показывает, что в рамках флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна шумовое сопротивление электрохимической цепи целесообразно определить в соответствии с уравнением

$$R_{\text{noise}} = \frac{\sqrt{\langle \psi^2 \rangle}}{\sqrt{\langle q^2 \rangle}}. \quad (9)$$

Уравнение (9) существенно отличается от уравнения (1). Видно, что вместо дисперсии ( $\langle \varepsilon^2 \rangle$ ) потенциального электрохимического шума стоит дисперсия ( $\langle \psi^2 \rangle$ ) потенциальной броуновской координаты, а вместо дисперсии ( $\langle i^2 \rangle$ ) токового электрохимического шума стоит дисперсия ( $\langle q^2 \rangle$ ) токовой броуновской координаты. Согласно уравнению (9) шумовое сопротивление в концепции Эйнштейна равно отношению стандартного отклонения потенциального броуновской коор-

динаты к стандартному отклонению токовой броуновской координаты.

Если электрохимическая цепь состоит не из одного резистора и является более сложной, то формулу (9) можно использовать для нахождения некоторого эффективного шумового сопротивления в концепции Эйнштейна.

Цель настоящей работы – применить флуктуационно-диссипационную концепцию Эйнштейна для анализа шумового сопротивления двух классических электрохимических цепей переменного тока: Эршлера–Рэндлса [21, 22] и Фрумкина–Мелик-Гайказяна [23].

Ранее флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна к анализу электрохимического шумового сопротивления не применялась.

### ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ЭЙНШТЕЙНА

Формулы Эйнштейна (5) и (6) для резистора имеют обобщение на произвольные равновесные системы [24–26] в виде уравнений (10) и (11).

$$\langle q^2 \rangle = 2kTQ_E(\tau), \quad (10)$$

$$\langle \psi^2 \rangle = 2kT\Psi_I(\tau). \quad (11)$$

Величина ( $Q_E$ ) есть макроскопический линейный отклик в момент времени ( $\tau$ ) в виде количества электричества, прошедшего через изучаемую систему после наложения единичной ступеньки напряжения ( $E_1(\tau)$ ). Определение ( $E_1(\tau)$ ) записывается в следующем виде:

$$(E_1(\tau) = 0 \text{ (при } \tau < 0), \quad E_1(\tau) = 1 \text{ (при } \tau > 0)).$$

Аналогичный смысл имеет макроскопическая величина ( $\Psi_I$ ). Она представляет собой макроскопический линейный отклик в момент времени ( $\tau$ ) потенциальной броуновской координаты на единичную ступеньку электрического тока ( $I_1(\tau)$ ):

$$(I_1(\tau) = 0 \text{ (при } \tau < 0), \quad I_1(\tau) = 1 \text{ (при } \tau > 0)).$$

Из уравнений (10) и (11) находим общее выражение (12) для шумового сопротивления в концепции Эйнштейна:

$$R_{\text{noise}} = \frac{\sqrt{\Psi_I(\tau)}}{\sqrt{Q_E(\tau)}}. \quad (12)$$

Уравнение (12) применимо для любой равновесной электрохимической цепи переменного тока. Уравнение (12) позволяет рассчитать шумовое сопротивление любой равновесной системы, исходя из свойств макроскопического линейного отклика. В следующем разделе статьи уравнение (12) применено для расчета шумового сопротивления

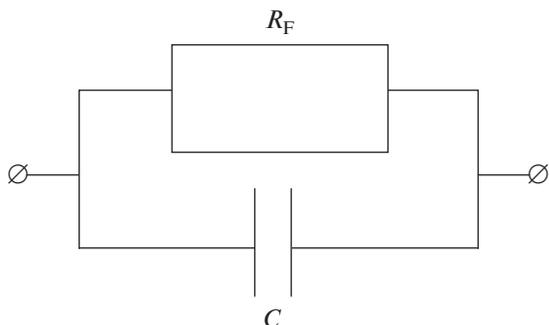


Рис. 1. Электрохимическая цепь Эршлера–Рэндлса.

двух классических электрохимических цепей переменного тока.

### ШУМОВОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ЭРШЛЕРА–РЭНДЛСА В КОНЦЕПЦИИ ЭЙНШТЕЙНА

Модельная цепь Эршлера–Рэндлса (рис. 1) содержит емкость двойного электрического слоя (C) и фарадеевское сопротивление (R<sub>F</sub>).

Вычисление макрокопического линейного отклика (Q<sub>E</sub>) токовой броуновской координаты (q) для цепи Эршлера–Рэндлса приводит к результату:

$$Q_E(\tau) = [\tau + R_F C] / R_F. \quad (13)$$

Макроскопический линейный отклик (Ψ<sub>I</sub>) потенциальной броуновской координаты (ψ) для цепи Эршлера–Рэндлса имеет следующий вид:

$$\Psi_I(\tau) = R_F \left[ \tau - R_F C + R_F C \exp\left(-\frac{\tau}{R_F C}\right) \right]. \quad (14)$$

Подставив (13) и (14) в (12), приходим к теоретическому выражению (15) для нормированного шумового сопротивления (R<sub>noise</sub>/R<sub>F</sub>) цепи Эршлера–Рэндлса.

$$\frac{R_{noise}}{R_F} = \sqrt{\frac{\frac{\tau}{R_F C} - 1 + \exp\left(-\frac{\tau}{R_F C}\right)}{\frac{\tau}{R_F C} + 1}}. \quad (15)$$

Графическое представление уравнения (15) дано на рис. 2. Видно, что в области малых периодов считывания (τ ≪ R<sub>F</sub>C) шумовое сопротивление (R<sub>noise</sub>) линейно растет с увеличением периода считывания (τ). В области больших периодов считывания (τ ≫ R<sub>F</sub>C) шумовое сопротивление (R<sub>noise</sub>) асимптотически приближается к сопротивлению электрохимического разряда (R<sub>F</sub>).

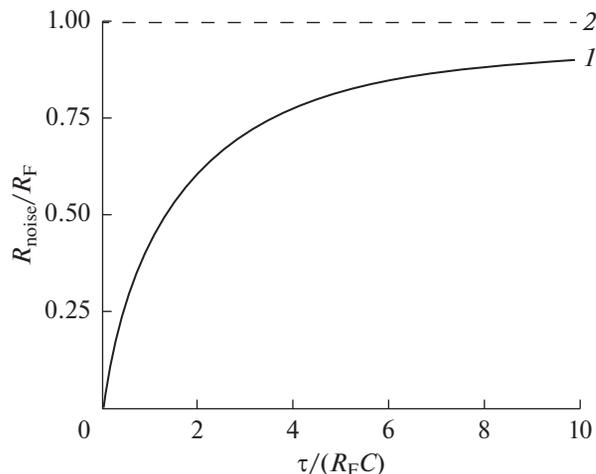


Рис. 2. Зависимость нормированного шумового сопротивления (R<sub>noise</sub>/R<sub>F</sub>) для электрохимической цепи Эршлера–Рэндлса от нормированного периода считывания (τ/R<sub>F</sub>C) электрохимической броуновской координаты. Кривая 1 соответствует уравнению (15). Прямая 2 является асимптотой для кривой 1.

### ШУМОВОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ФРУМКИНА–МЕЛИК-ГАЙКАЗЯНА В КОНЦЕПЦИИ ЭЙНШТЕЙНА

Модельная цепь Фрумкина–Мелик-Гайказяна (рис. 3) содержит высокочастотную емкость электрода (C), адсорбционную емкость (C<sub>A</sub>) и сопротивление замедленной адсорбции (R<sub>A</sub>).

Макроскопический линейный отклик потенциальной броуновской координаты цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна записывается в виде уравнения (16):

$$\Psi_I(\tau) = \frac{C_A^2 R_A \tau}{(C_A + C)^2} + \frac{\tau^2}{2(C_A + C)} - \frac{R_A^2 C C_A^3}{(C_A + C)^3} \left( 1 - \exp\left(-\frac{(C_A + C)\tau}{C R_A C_A}\right) \right). \quad (16)$$

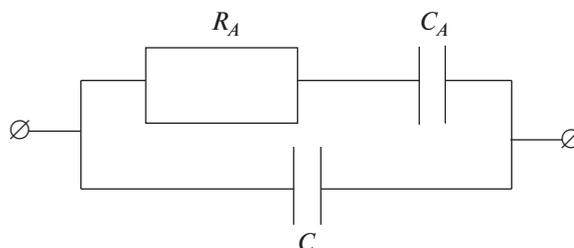
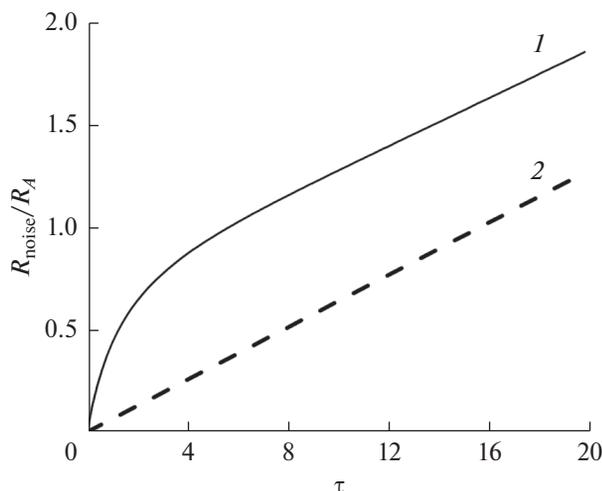


Рис. 3. Электрохимическая цепь Фрумкина–Мелик-Гайказяна.



**Рис. 4.** Зависимость нормированного ( $R_{\text{noise}}/R_A$ ) шумового сопротивления для электрохимической цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна от периода считывания ( $\tau$ ) при соблюдении условия (20). Кривая 1 рассчитана по уравнению (18). Прямая 2 рассчитана по уравнению (19).

Макроскопический линейный отклик токовой броуновской координаты цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна дается уравнением

$$\frac{R_{\text{noise}}}{R_A} = \sqrt{\frac{\frac{C_A^2 R_A \tau}{(C_A + C)^2} + \frac{\tau^2}{2(C_A + C)} - \frac{R_A^2 C C_A^3}{(C_A + C)^3} \left(1 - \exp\left(-\frac{(C_A + C)\tau}{C R_A C_A}\right)\right)}{R_A^2 \left(C + C_A - C_A \exp\left(-\frac{\tau}{R_A C_A}\right)\right)}} \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что при больших временах наблюдения ( $\tau$ ) шумовое сопротивление ( $R_{\text{noise}}$ ) цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна имеет асимптоту

$$R_{\text{noise}} = \frac{\tau}{\sqrt{2}(C_A + C)}. \quad (19)$$

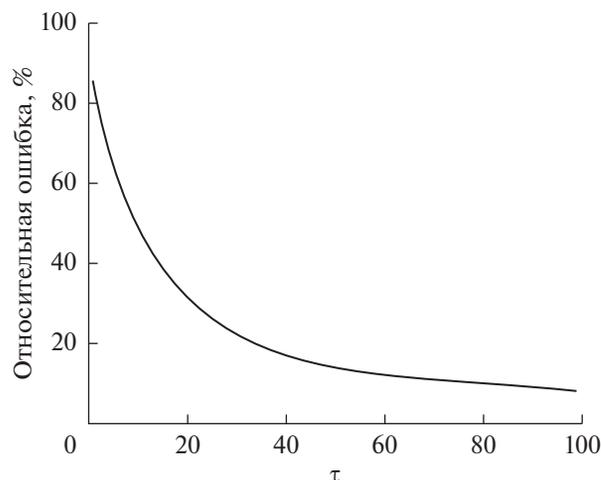
Сумма емкостей ( $C_A + C$ ), стоящая в знаменателе уравнения (19), представляет собой термодинамическую емкость электрода.

Графическая иллюстрация выражения (18) для шумового сопротивления электрохимической цепи Эршлера–Рэндлса приведена на рис. 4.

Для графического представления уравнения (18) было принято, что

$$R_A C = 1, \quad C_A/C = 10. \quad (20)$$

Видно, что кривая шумового сопротивления цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна, начиная с времени наблюдения ( $\tau$ ), равного 10, идет с наклоном, который весьма слабо отличается от наклона асимптоты (19). Количественное расхождение кривой шумового сопротивления и ее асимп-



**Рис. 5.** Относительное расхождение между кривой шумового сопротивления и ее асимптотой для электрохимической цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна.

$$Q_E(\tau) = \left( C + C_A - C_A \exp\left(-\frac{\tau}{R_A C_A}\right) \right). \quad (17)$$

Отсюда находим для шумового сопротивления цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна, нормированного на сопротивление замедленной адсорбции ( $R_A$ ):

тоты представлено на рис. 5. Видно, что при  $\tau$ , равном 100 ( $\tau = 100 R_A C$ ), относительное расхождение составляет менее 10%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна применена для анализа шумового сопротивления двух классических электрохимических цепей переменного тока: Эршлера–Рэндлса и Фрумкина–Мелик-Гайказяна. Применение концепции Эйнштейна в данном случае имеет ряд преимуществ. Во-первых, флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна не требует знания такого трудноопределяемого параметра обработки электрохимического шума, как частотная полоса пропускания измерительной аппаратуры. Во-вторых, концепция Эйнштейна имеет дело с электрохимической броуновской координатой, которая может быть измерена аналоговыми преобразователями с сигма-дельта архитектурой, например сигма-дельта преобразователем AD7176-2 компании Analog Device. В-третьих,

флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна допускает как непрерывное, так и дискретное описание электрохимического шума.

Установлено, что шумовые сопротивления рассмотренных цепей переменного тока при низких скоростях считывания выходного сигнала обладают принципиально разной асимптотикой. Шумовое сопротивление в концепции Эйнштейна для цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна асимптотически растет пропорционально периоду считывания. При этом наклон асимптотической прямой обратно пропорционален термодинамической емкости электрода. Шумовое сопротивление в концепции Эйнштейна для цепи Эршлера–Рэндлса асимптотически (при больших периодах считывания) выходит на постоянное значение, равное сопротивлению замедленного разряда.

На примере двух классических цепей переменного тока, Эршлера–Рэндлса и Фрумкина–Мелик-Гайказяна, показано, что флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна является мощным инструментом, позволяющим проводить теоретический анализ шумового сопротивления равновесных электрохимических систем.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bierwagen, G.P., Calculation of noise resistance from simultaneous electrochemical voltage and current noise data, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. L155.
- Chen, J.F. and Bogaerts, W.F., The physical meaning of noise resistance, *Corros. Sci.*, 1995, vol. 37, p. 1839.
- Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., and Keddad, M., Noise resistance applied to corrosion measurements: I. Theoretical analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 31.
- Bautista, A., Bertocci, U., and Huet, F., Noise resistance applied to corrosion measurements: V. Influence of electrode asymmetry, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. B412.
- Cottis, R.A., Interpretation of electrochemical noise data, *Corrosion*, 2001, vol. 57, p. 265.
- Lowe, A.M., Eren, H., and Bailey, S.I., Electrochemical noise analysis: detection of electrode asymmetry, *Corros. Sci.*, 2003, vol. 45, p. 941.
- Rivera, A.L. and Castaño, V.M., Corrosion analysis by electrochemical noise: A teaching approach, *J. Mater. Educ.*, 2012, vol. 34, p. 5.
- Jamali, S.S. and Mills, D.J., A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 2016, vol. 95, p. 26.
- Tang, Y., Dai, N., Wu, J., Jiang, Y., and Li, J., Effect of surface roughness on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel investigated by electrochemical noise measurements, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 738.
- Obot, I.B., Onyeachu, I.B., Zeino, A., and Umoren, S.A., Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2019, vol. 33, p. 1453.
- Xia, D.H., Song, S., Behnamian, Y., Hu, W., Cheng, Y.F., Luo, J.L., and Huet, F., Review-Electrochemical noise applied in corrosion science: theoretical and mathematical models towards quantitative analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 081507.
- Тимашев, С.Ф. Обобщение флуктуационно-диссипационных соотношений. *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79. № 11. С. 1938.
- Nyquist, H., Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, p. 110.
- Johnson, J.B., Thermal agitation of electricity in conductors, *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, p. 97.
- Callen, H.B. and Welton, T.A., Irreversibility and generalized noise, *Phys. Rev.*, 1951, vol. 83, p. 34.
- Johnson, P.J., Clark, C.D., and Artus, R.G., The determination of electrical conductivity by thermal noise measurements, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, vol. 19, p. 835.
- Gomila, G., Pennetta, C., Reggiani, L., Sampietro, M., Ferrari, G., and Bertuccio, G., Shot noise in linear macroscopic resistors, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 92, p. 226601.
- Einstein, A., On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat, *Ann. Phys.*, 1905, vol. 17, p. 549.
- Einstein, A., Elementare theorie der brownischen bewegung, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1908 Apr 24; 14(17):235-9.
- Coffey, W. and Kalmykov, Y.P., *The Langevin Equation: with Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering, in World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*, World Scientific, 2012, vol. 27.
- Ershler, B.V., Investigation of electrode reactions by the method of charging-curves and with the aid of alternating currents, *Disc. Faraday Soc.*, 1947, vol. 1, p. 269.
- Randles, J.E.B., Kinetics of rapid electrode reactions, *Disc. Farad. Soc.*, 1947, vol. 1, p. 11.
- Фрумкин, А.Н., Мелик-Гайказян, В.И. Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод/раствор переменным током. *Докл. АН СССР*. 1951. Т. 77. С. 855.
- Bouchaud, J.P. and Georges, A., Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications, *Phys. Rep.*, 1990, vol. 195, p. 127.
- Barkai, E. and Fleurov, V.N., Generalized Einstein relation: A stochastic modeling approach, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids*, 1998, vol. 58, p. 1296.
- Gradenigo, G., Sarracino, A., Villamaina, D., and Vulpiani, A., Einstein relation in superdiffusive systems, *J. Stat. Mech.: Theory Exp.*, 2012, p. L06001.

УДК 544.6:621.355

## ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С НАНОКОМПЗИТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КСЕРОГЕЛЯ<sup>1</sup>

© 2022 г. Ю. М. Вольфович<sup>а</sup>, \*, А. Ю. Рычагов<sup>а</sup>, В. Е. Сосенкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 09.03.2022 г.

Было исследовано влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсаторов (СК) с нанокондитными бумажными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. Методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства электродов на основе углеродной бумаги в диапазоне радиусов пор от ~1 до 10<sup>5</sup> нм. Величины площади удельной поверхности находились в пределах от 780 до 960 м<sup>2</sup>/г. Образцы содержали как гидрофильные, так и гидрофобные поры. Циклические вольт-фарадные кривые и спектры импеданса в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали практически только зарядное двойное электрическое слоя (ДЭС) без заметного влияния псевдоёмкости фарадеевских реакций. При изменении скорости развертки напряжения в 100 раз величины равновесной удельной ёмкости изменялись незначительно от 1.25 до 1.36 раза, что свидетельствует об оптимальности пористой структуры и о доминирующем вкладе ёмкости ДЭС в суммарную ёмкость СК. Зависимости удельной объёмной ёмкости электрода от логарифма скорости развертки напряжения носят падающий линейный характер для всех исследованных электродов. Была установлена пропорциональная зависимость удельной ёмкости от площади удельной поверхности электродов. Это обусловлено высокой пористостью электродов (~80 об. %) и регулярностью их пористой структуры. Кроме того, по оценкам от 87 до 89% доли поверхности приходилось на гидрофильные, т.е. на функционирующие поры, и только от 13 до 11% – на гидрофобные поры. Была достигнута очень высокая величина удельной мощности СК 45.8 кВт/кг. Это показывает перспективность использованной данной нанокондитной бумаги для СК.

**Ключевые слова:** углеродная бумага, углеродные нанотрубки, ксерогель, суперконденсатор, метод эталонной контактной порометрии, гидрофильно-гидрофобные свойства, двойной электрический слой

DOI: 10.31857/S0424857022090158

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно общепринятому определению, сформулированному Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами (СК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические процессы, и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих кривых для обычных электростатических конденсаторов [1]. СК подразделяются на двойнослойные кон-

денсаторы (ДСК) [1, 2], псевдоконденсаторы (ПСК) и гибридные суперконденсаторы (ГСК) [1, 2]. ДСК, основанные на зарядном двойном электрическом слое (ДЭС), содержат электроды на основе высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ). General Electric Company в 1957 г. впервые запатентовала ДСК. Ряд компаний начали производство СК в 1980-х гг. Первые ДСК в СССР были разработаны во ВНИИТ Н.С. Лидоренко в 1970-х гг. [3]. В настоящее время СК применяются в различных устройствах и подразделяются на два основных типа – мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно для

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

каждого типа СК существуют свои области применения. СК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах – для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, и в различных электронных устройствах. В электромобилях СК может применяться в комбинации с топливными элементами для форсажных режимов. Из новых областей применения нужно выделить хранение и выдачу энергии для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей, рекуперацию энергии торможения двигателей внутреннего сгорания (тепловозы, автомобили, самолеты, суда), для резервирования энергии в железнодорожном транспорте, метро и других видах общественного электротранспорта, для создания больших буферных накопителей энергии в электроэнергетике, телекоммуникационных системах, системах бесперебойного питания особо ответственных объектов, в альтернативной электроэнергетике, для замены аккумуляторных батарей на подстанциях.

В СК в качестве основы электродов используются различные высокодисперсные углеродные материалы: активированные угли (АУ), углеродные нанотрубки (УНТ), графены, аэрогели, ксерогели, сажи, шаблонные пористые угли, карбидные угли и т.д. [1, 2, 4]. Поскольку в данной работе был использован новый тип углеродных электродов, то опишем здесь кратко использованные ранее основные типы высокодисперсных углеродных электродов (ВДУЭ).

АУ являются одними из наиболее распространенных электродных материалов для СК [1, 2, 5–13]. Обычно АУ получают в процессе карбонизации и последующей активации целого ряда природных и синтетических углеродсодержащих материалов. Для приготовления АУ могут быть использованы растительное и животное сырье (древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др.), минеральное сырье (торф, угли, пек, смола, кокс), синтетические смолы и полимеры. В ходе карбонизации происходит разложение исходных веществ (прекурсоров) и удаление неуглеродных элементов. В процессе газовой активации водяным паром, диоксидом углерода и кислородом при температурах 500–900°C происходит окисление, выгорание части углерода и формирование развитой пористой структуры частиц АУ. Применяют также жидкофазную активацию с применением щелочи и азотной кислоты. Измеренная методом БЭТ удельная площадь поверхности АУ находится в очень широком диапазоне от ~500 до 2500 м<sup>2</sup>/г. Методом шаблонов изготавливают как микропористые, так и мезопористые угли [14, 15]. Метод заключается в пропитке мелкопористых прекурсоров органическим растворителем (например, фурфуролиловым спиртом), карбонизации его в мелких порах и в растворении прекурсора. Карбидные микропористые угли из-

готавливаются из различных карбидов (TiC, В<sub>4</sub>C, SiC и др.) путем термообработки при температуре от 400 до 1200°C в потоке Cl<sub>2</sub>, который растворяет металлы и кремний [16]. Углеродные аэрогели – это материалы, представляющие собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Они обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твердость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкая теплопроводность [2].

УНТ являются перспективными для применения в качестве электродных материалов СК [17–35]. Их отличительными чертами являются не только большая площадь открытой поверхности и разные пространства для хранения ионов электролита, но также их высокая электропроводность. В [18] для ДСК на основе одностенных УНТ (ОСУНТ) в сернокислотном электролите были получены высокие мощностные характеристики – более 20 кВт/кг при очень высоких плотностях тока, до нескольких сотен А/г. Такие высокие мощностные характеристики объясняются регулярной структурой пор.

В последнее время в качестве перспективных электродных материалов для СК стали использовать графены и их производные [25–30]. Были обнаружены замечательные свойства графенов, которые открывают широкие возможности их применения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в СК. Единичный слой графенового листа обеспечивает удельную внешнюю поверхность вплоть до 2675 м<sup>2</sup>/г, доступную для жидкого электролита. Графеновые слои образуют пластинки из нескольких единичных графеновых слоев, в результате чего доступная для электролита поверхность уменьшается. Тем не менее, в последнее время были получены хорошие результаты для СК с графеновыми электродами. Восстановленный оксид графена (ВОГ) = (rGO), обладающий электропроводными свойствами, был получен по модифицированному методу Хаммерса [27].

В настоящее время основным материалом для изготовления электродов СК являются АУ. Отличительной характеристикой АУ является их высокая удельная поверхность, которая достигает в пределе ~2600 м<sup>2</sup>/г, что позволяет получать при низких скоростях развертки потенциала ( $w$ ) равновесную удельную емкость ДЭС до 260 Ф/г. Одним из больших недостатков электродов на основе АУ является то, что они не прессуются. Поэтому для изготовления электродов используют порошок АУ, в который добавляют в качестве связующего непроводящие и гидрофобные полимеры: ~10% порошка или суспензии политетрафторэтилена, затем перемешивают, прессуют и спекают. Однако полученные таким образом электроды имеют ряд недостатков: низкую элект-

тронную проводимость и увеличение гидрофобности электродов. Все эти факторы и определяют значительное падение мощности электрода с увеличением скорости зарядно-разрядного процесса; причем последний фактор проявляется для водных электролитов. Другим вариантом АУ-электродов является использование АУ-тканей, например SN900 (Kuraray Co.) [31]. Недостатками таких тканей являются дороговизна, а также большая толщина ( $>0.6$  мм), которая снижает емкостные характеристики этих электродов при больших скоростях зарядно-разрядных процессов. Для того чтобы преодолеть недостатки пресованных электродов из АУ, необходимо было уметь изготовить электроды из него в виде монолитного образца. Такая возможность появилась после открытия технологии получения углеродных аэрогелей в [32], которая использует АУ, полученные из полимеров. По этой технологии вначале готовится аквагель полимеризацией резорцин-формальдегидной смолы в водном растворе, и далее его высушивают до органического аэрогеля. В [33] был приготовлен нанокompозит из резорцин-формальдегидной смолы с добавлением 2.5% оксида графита. Затем нанокompозит карбонизовали и активировали водяным паром.

Важно, что углеродные материалы, в отличие от всех других материалов, имеют гидрофильные и гидрофобные поры [2, 34–36]. Исследовать гидрофильно-гидрофобные свойства ВДУМ, существенно влияющие на электрохимические характеристики СК с водными электролитами, дает возможность метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [34, 35], который позволяет измерять кривые распределения пор по радиусам в максимальном по сравнению с другими методами диапазоне от  $\sim 1$  нм до 100 мкм, т.е. в интервале 5 порядков величины. МЭКП признан IUPAC [37].

Одной из важнейших задач в области суперконденсаторов является установление влияния пористой структуры углеродных электродов на их электрохимические, прежде всего емкостные, характеристики. Для ДСК емкость двойного электрического слоя в идеале должна быть пропорциональна удельной площади поверхности (УП). Однако, сложность ситуации состоит в том, что ВДУМ имеют очень широкий диапазон размеров пор, включающий микропоры, мезопоры и макропоры, и каждый из этих видов пор по-разному влияет на величину емкости. Чаще всего основной вклад в УП вносят микропоры, однако при достаточно высоких скоростях заряда и разряда эти процессы в них, в отличие от мезопор, не успевают произойти вследствие малых скоростей диффузии ионов. Макропоры же практически не вносят вклад в УП, однако они вносят существенный вклад в эффективную электропроводность электролита вследствие того, что объемная доля

этих пор в электродах обычно достаточно велика [34, 35]. Ситуация для СК с водными электролитами еще более усложняется вследствие наличия в АУ гидрофобных пор. По всем указанным ранее причинам, не смотря на многочисленные попытки, не была установлена однозначная связь между емкостными характеристиками и пористой структурой [2, 7–9, 13, 15]. Кроме вышеперечисленных факторов, мешавших ранее решению данной проблемы, важно было использовать для исследований достаточно тонкие электроды с высокой объемной пористостью и без гидрофобного связующего.

Целью данной работы было установление влияния на электрохимические характеристики СК пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств электродов нового типа из углеродной бумаги из нанокompозита на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. Для облегчения выполнения данной задачи были взяты достаточно тонкие электроды на основе углеродной бумаги с высокой пористостью и без гидрофобного связующего.

## 2. МАТЕРИАЛЫ

Бумагу из нанокompозита УНТ/резорцин-формальдегидный ксерогель изготовили в ИПХФ РАН, Черноголовка, под руководством А.В. Крестинина. В качестве исходных материалов использовали продукт TUBALL<sup>®</sup> производства компании OCSiAl, который являлся исходным продуктом синтеза углеродных нанотрубок [38, 39]. Кроме того, использовали раствор резорцина (R) и формальдегида (F) в воде, так что концентрация УНТ в растворе оставалась приблизительно равной 1 мг/мл. При этом выдерживалось мольное отношение  $R/F = 0.5$ .

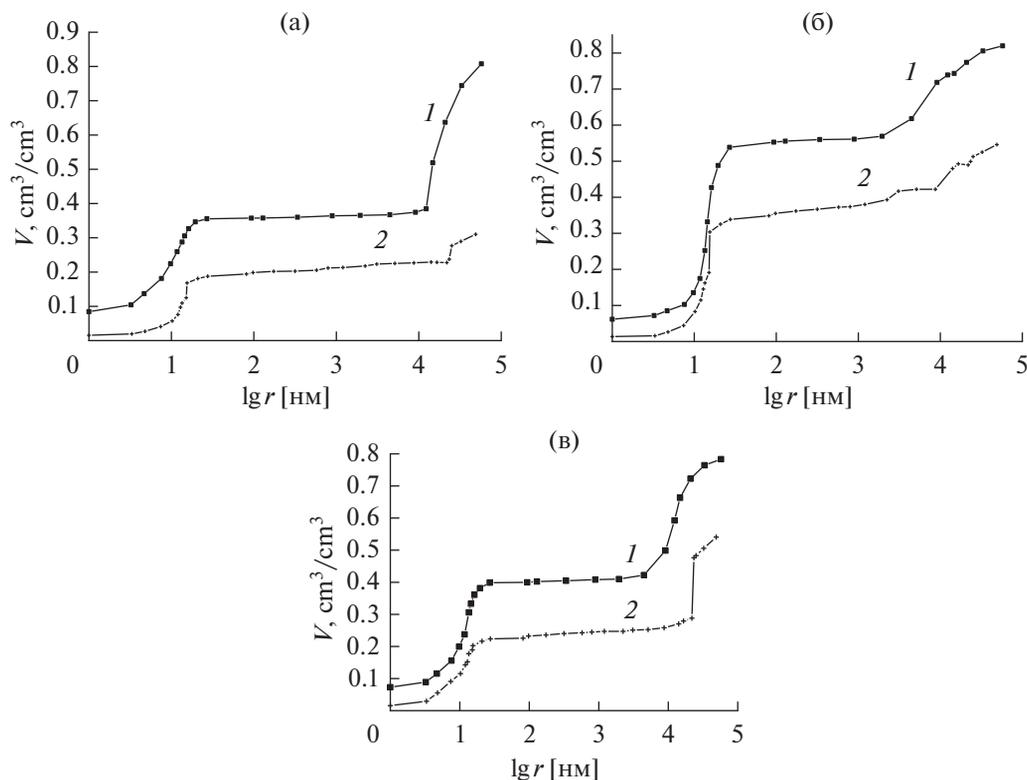
Основные данные электродов:

№ 247: Плотность  $0.36$  г/см<sup>3</sup>, толщина  $0.26$  мм,  $(R + F)/CNT = 102$ .

№ 251: Плотность  $0.32$  г/см<sup>3</sup>, толщина  $0.175$  мм,  $(R + F)/CNT = 408$ .

№ 269: Плотность  $0.44$  г/см<sup>3</sup>, толщина  $0.17$  мм,  $(R + F)/CNT = 204$ .

Намного меньшие толщины этих электродов на основе бумаги по сравнению с толщинами АУ-тканей ( $>0.6$  мм) [31] являются их существенным преимуществом при использовании больших скоростей заряжения–разряжения СК. При больших скоростях согласно теории пористых электродов тонкие электроды прорабатываются на всю толщину в отличие от более толстых электродов [40, 41]. Кроме того, достоинствами данных бумажных электродов было отсутствие гидрофобного связующего (ПТФЭ), которое существенно повышает долю гидрофобных пор.



**Рис. 1.** (а) Интегральные кривые распределения пор по радиусам для электрода № 247, измеренные октаном (1) и водой (2). (б) Интегральные кривые распределения пор по радиусам для электрода № 251, измеренные октаном (1) и водой (2). (в) Интегральные кривые распределения пор по радиусам для электрода № 269.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств был использован метод эталонной контактной порометрии [34, 35], который позволяет измерять кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам в максимальном по сравнению с другими методами диапазоне от ~1 нм до 100 мкм, т.е. в интервале 5 порядков величины. Для исследования всех пор в качестве измерительной жидкости использовался октан, который практически идеально смачивает все материалы, а для исследования гидрофильных пор использовалась вода. Погрешность МЭКП около 1% [34].

Электрохимические исследования проводились во фторопластовой ячейке фильтр-прессной конструкции по трехэлектродной схеме [31]. В качестве электрода сравнения использовался ртутно-сульфатный электрод в рабочем растворе серной кислоты. Электролит – водный раствор 1 М  $H_2SO_4$ . Все потенциалы пересчитывали относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (о. в. э.). Исследования суперконденсаторов (измерения циклических вольт-фарадных (ЦВФ) кривых и импедансные измерения) проводились в симметричной ячейке, собранной из двух одинаковых электродов (диаметром

16.5 мм), разделенных сепаратором (толщиной 160 мкм) из нетканого полипропилена. Токосъемниками являлась графитовая фольга из терморасширенного графита, пропитанная церезином. Электрохимическая группа сжималась между силовыми пластинами из полированной меди. Давление сжатия около 2 кг/см<sup>2</sup> (площади электродов). Перед емкостными и импедансными измерениями проводилось предварительное циклирование. Для расчета емкости в фарадах ( $C$ ) величина тока ( $I$ ) делилась на скорость развертки потенциала или напряжения ( $w$ );  $C = I/w$ . Приведенные в статье циклические вольт-фарадные кривые получены путем усреднения из трех измерений.

### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### Порометрические результаты

На рис. 1а–1в приведены интегральные кривые распределения пор по радиусам по отдельности для электродов №№ 247, 251 и 269, измеренные октаном (кривая 1) и водой (кривая 2), а на рис. 2а и 2б – дифференциальные (рис. 2а) и интегральные (рис. 2б) кривые распределения пор по радиусам для электродов №№ 247, 251 и 269.

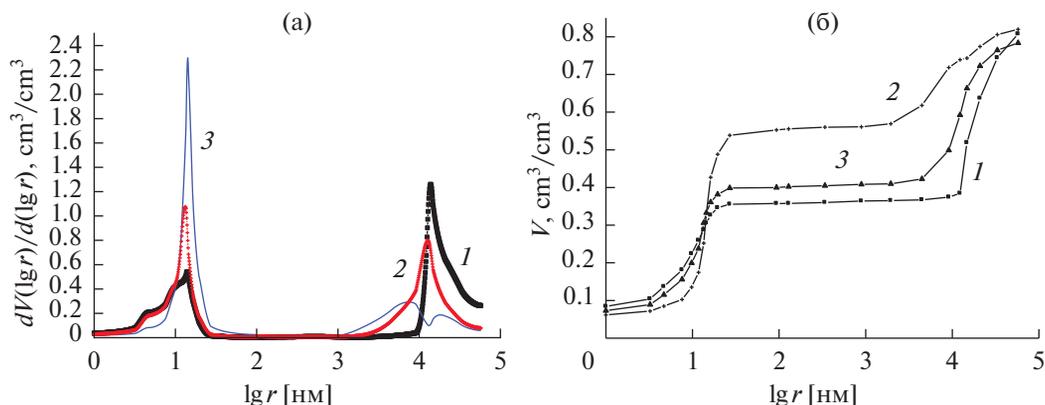


Рис. 2. (а) Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, измеренные по октану для электродов 247 (1), 251 (2) и 269 (3). (б) Интегральные кривые распределения пор по радиусам, измеренные по октану для электродов 247 (1), 251 (2) и 269 (3).

Из этих рисунков можно сделать следующие выводы:

1. Все исследуемые электроды имеют очень широкий спектр радиусов пор ( $r$ ) от  $r < 1$  нм до  $r = 100$  мкм, т.е. в диапазоне более 5 порядков, и содержат микропоры с  $r < 1$  нм, мезопоры с  $1 < r < 20$  нм и макропоры с интервалом  $r$  от 100 нм до 100 000 нм. Поэтому на всех порометрических рисунках радиусы приведены в логарифмической шкале.

2. Все электроды имеют бипористый характер структуры со ступеньками (максимумами на дифференциальных порометрических кривых (см. рис. 2а) при  $r \sim 15$  нм и при  $r \sim 20000$  нм.

3. Все исследованные электроды имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры (см. табл. 1).

4. Все электроды имеют сходную пористую структуру. В частности, оба соответствующих пика на рис. 2а для всех электродов расположены при одинаковых радиусах.

В табл. 1 приведены полученные методом эталонной контактной порометрии основные характеристики пористой структуры исследованных электродов, где  $S_{\text{полн}}$  — полная площадь удельной поверхности,  $V_{\text{сум}}$  — суммарная пористость,  $V_{\text{фил}}$  — относительный объем гидрофильных пор,  $V_{\text{фоб}}$  — относительный объем гидрофобных пор,  $V_{\text{фоб}} =$

$V_{\text{сум}} - V_{\text{фил}}$ ,  $\theta^*$  — средний краевой угол смачивания водой (рассчитывались из рис. 1а–1в, согласно [34]).

Из табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1. Величины полной площади удельной поверхности довольно велики и находятся в интервале от 778 до 958 м<sup>2</sup>/г.

2. Величины суммарной пористости очень близки между собой (от 0.78 до 0.82 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) и довольно велики, что является одним из достоинств этих электродов, поскольку обеспечивает высокую эффективную ионную проводимость.

3. Несмотря на довольно большую гидрофобную пористость, следует учесть, что большинство объема гидрофобных пор приходится на макропоры, которые не дают никакого вклада в суммарную площадь удельной поверхности.

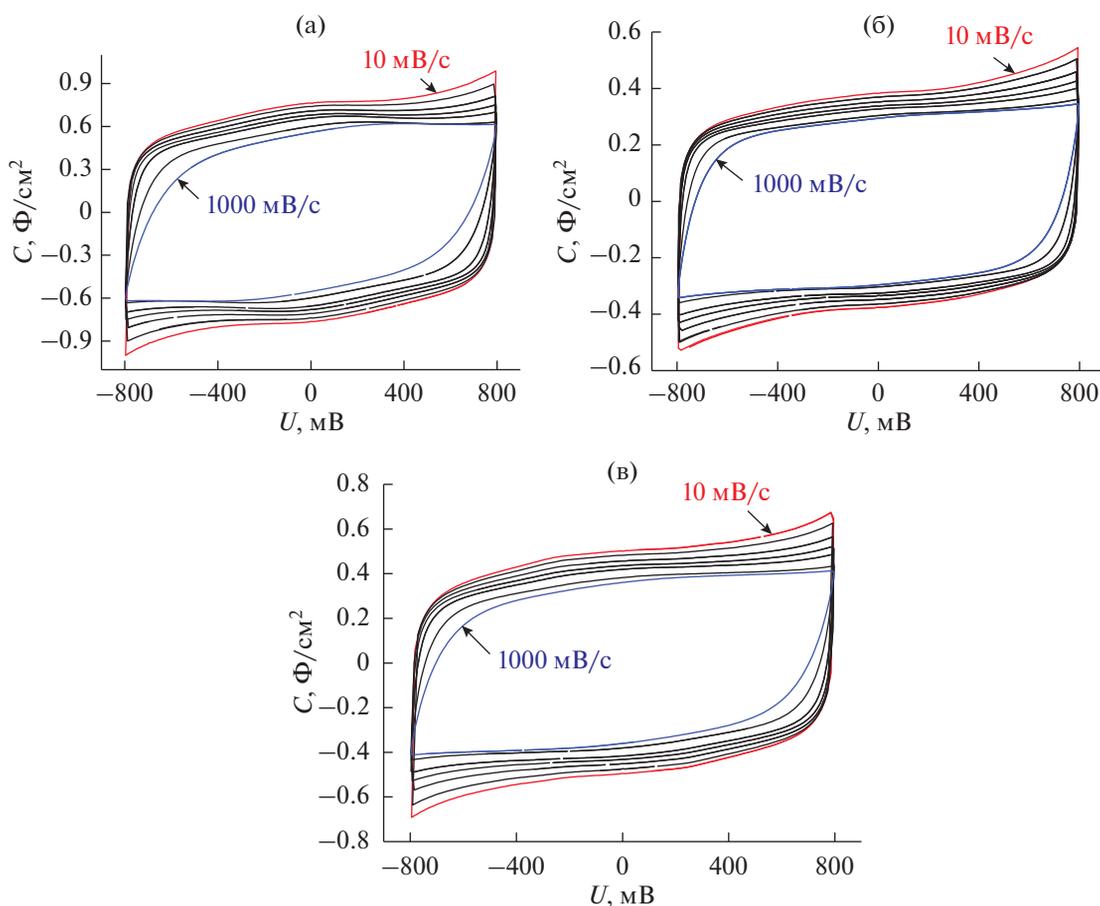
4. Величины краевых углов смачивания водой  $\theta^*$  близки между собой: от 71° до 77°.

#### 3.4. Электрохимические характеристики симметричного суперконденсатора с электродами из углеродной бумаги

На рис. 3а–3в приведены циклические вольтамперные кривые (полная емкость конденсатора, приведенная на площадь видимой поверхности) в электролите 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для симметричных СК с

Таблица 1. Характеристики пористой структуры исследованных электродов

№ электрода	$S_{\text{полн}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{сум}}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$V_{\text{фил}}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$V_{\text{фоб}}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$\theta^*$ , град
247	958	0.81	0.31	0.50	77
251	812	0.82	0.55	0.27	71
269	778	0.78	0.54	0.24	76



**Рис. 3.** (а) ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора с электродами 247. (б) ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора с электродами 251. (в) ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора с электродами 269.

разными электродами, измеренные в широком диапазоне величин развертки напряжения от  $w = 10$  до  $1000$  мВ/с. Как видим, во всех случаях кривые имеют близкую к прямоугольной форму, что указывает на практическое отсутствие вклада псевдоемкости в емкость ДСК.

На рис. 4а и 4б приведены зависимости удельной емкости на вес одного электрода (рис. 4а) и на объем одного электрода (рис. 4б) от десятичного логарифма скорости развертки напряжения для разных электродов. Следует отметить, что использование удельной емкости на вес электрода и на объем электрода важно для различных практических применений суперконденсаторов.

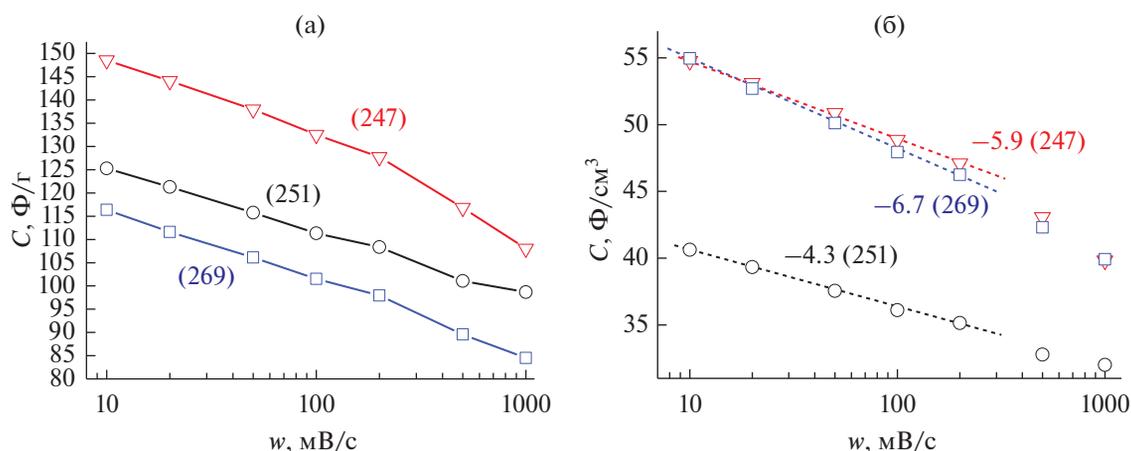
Из рис. 4а и 4б можно сделать следующие выводы:

1. При изменении скорости развертки напряжения  $w$  в 100 раз величины удельной емкости изменяются незначительно, всего лишь в 1.25–1.36 раз. Это свидетельствует об оптимальности пористой структуры, что обусловлено следующими причинами: (а) оптимальностью и регулярностью пористой структуры композитных электро-

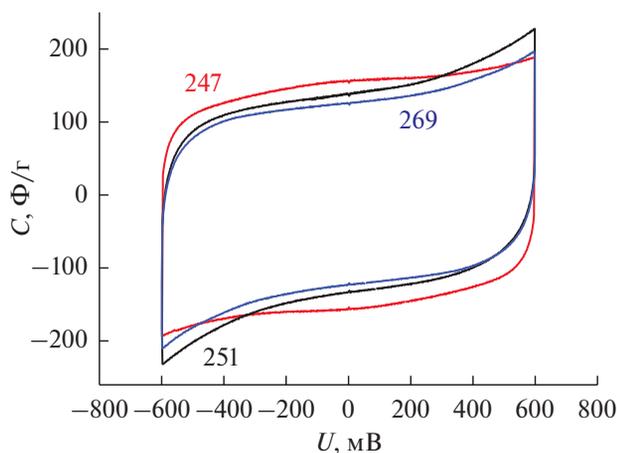
дов из нанобумаги, прежде всего высокой объемной пористостью от 78 до 81 об. % (см. табл. 2) и четким бипористым характером структуры (см. два острых пика на рис. 2а), а также (рис. 2б) малыми толщинами электродной бумаги.

2. Для зависимостей удельной емкости на вес электрода наиболее высокие характеристики во всем диапазоне величин  $w$  с большим отрывом демонстрирует электрод № 247, а для зависимостей удельной емкости на объем электрода электрод № 247 также и показывает существенное преимущество по сравнению с электродом № 251 и незначительное преимущество по сравнению с электродом № 269.

3. Из рис. 4б видно, что зависимости удельной емкости на объем одного электрода от десятичного логарифма скорости развертки напряжения носят падающий линейный характер для всех электродов, что согласуется с теорией пористых электродов [41]. Этот тип зависимости можно в дальнейшем учитывать для практических целей при создании новых СК.



**Рис. 4.** (а) Зависимости удельной емкости (на вес одного электрода) от десятичного логарифма скорости развертки напряжения для электродов 247, 251 и 269. (б) Зависимости удельной емкости (на объем одного электрода) от десятичного логарифма скорости развертки напряжения для электродов 247, 251 и 269. На графике показаны коэффициенты, характеризующие наклон линейных участков.



**Рис. 5.** ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора для электродов №№ 247, 251 и 269 в электролите 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при скорости развертки напряжения 1 мВ/с.

На рис. 5 приведены циклические вольт-фарадные кривые для симметричного конденсатора (удельная емкость одного электрода, приведенная на массу) для различных композитных электродов в электролите 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при скорости развертки напряжения  $w = 1$  мВ/с. При такой ми-

нимальной величине  $w$  эти кривые носят равновесный характер.

Из формы ЦВФ-кривых на рис. 5 видно, что в отрицательной и положительной (по напряжению) областях этих кривых имеет место небольшой вклад псевдоемкости, а в области, близкой к  $U = 0$ , имеет место идеальная емкость двойного электрического слоя. Поэтому мы измерили величины удельной емкости ДЭС при  $U = 0$ . Эти величины ( $C$ ) были помещены в табл. 2. Далее величины удельной емкости для электродов №№ 251 и 269 ( $C_i$ ) были поделены на величину удельной емкости для электрода № 247 и получены соотношения ( $C_i/C_{247}$ ). Кроме того, были получены соответствующие соотношения для площади удельной поверхности ( $S_{\text{oct}}$ ), измеренной по октану ( $S_i/S_{247}$ ). Здесь следует объяснить использование величин  $S_{\text{oct}}$ , которые получены для всей поверхности, в то время, как электрохимические зарядно-разрядные процессы протекают на гидрофильной поверхности. Однако, учитывая близость между собой величин среднего краевого угла смачивания водой для всех использованных электродов (см. табл. 1), мы посчитали, что в первом приближении у всех исследованных электродов в водных электролитах смачивается оди-

**Таблица 2.** Основные емкостные и структурные характеристики электродов

№ электрода	$C$ , Ф/г	$C_i/C_{247}$	$S_{\text{oct}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_i/S_{247}$	$C_i/S_i$ , мкФ/см <sup>2</sup>
247	155	1	958	1	16.0
251	131	0.85	812	0.85	16.1
269	121	0.78	778	0.81	15.6

наковая доля поверхности. И действительно, оказалось, что соотношения  $C_i/C_{247}$  близки к соотношениям  $S_i/S_{247}$ . Это подтверждает известный факт, что равновесная емкость ДЭС при очень малых величинах  $w$  (в нашем случае при  $w = 1$  мВ/с) пропорциональна функционирующей площади удельной поверхности [1].

Далее были рассчитаны величины удельной емкости на единицу площади поверхности ( $C_i/S_i$ ). Оказалось, что эти величины довольно близки между собой (от 15.6 до 16.1 мкФ/см<sup>2</sup>). Эти величины можно сравнить с классической удельной емкостью ДЭС в концентрированных водных растворах для гладкой платины (которая, как известно, является гидрофильной), равной 18 мкФ/см<sup>2</sup> [42]. Практически такая же величина приводится в [43] и для висмутового электрода. Разделив величины ( $C_i/S_i$ ) на 18 мкФ/см<sup>2</sup>, получаем для исследованных электродов величины от 87 до 89%, что можно считать приближительными оценками функционирующих долей поверхности, приходящихся на гидрофильные поры. Остальные от 13 до 11% долей приходится на гидрофобные поры.

На рис. 6 приведены рассчитанные из электрохимических данных диаграммы Рагона в координатах удельная мощность—удельная энергия на единицу объема для исследованных электродов.

Из этой диаграммы видно, что для области токов (от 0.1 до 1 А/см<sup>2</sup>), в которой проводились гальваностатические испытания ячеек, зависимость удельной мощности от удельной энергии могут быть описаны прямыми линиями. Лучшими электрическими характеристиками обладает симметричный СК с электродами № 247, с наклоном зависимости  $-7.1$  и предельной мощностью (полученной экстраполяцией на нулевую энергию) 25.8 Вт/см<sup>3</sup>. Экспериментально достигнутая максимальная удельная мощность для электрода № 247 равна 16.5 Вт/см<sup>3</sup>. С учетом величины плотности этих электродов 0.36 г/см<sup>3</sup>, получаем очень высокую величину 45.8 кВт/кг. Несмотря на то, что средние характеристики электрода № 251 ниже характеристик электрода № 247, наклон зависимости (рис. 6) для № 251 оказывается  $-8.7$ , что приводит к равенству предельных мощностей, для электродов № 251 и № 247. Различия в поведении этих электродов могут быть объяснены, в первую очередь, более высокой пористостью электрода № 251 (см. табл. 1), что может говорить о преимуществах этого электрода для импульсных режимов разряда.

Характер спектра импеданса всех изученных образцов оказался очень близок между собой в пределах погрешности, связанной со сборкой ячеек. По этой причине особенности импедансного поведения композитных материалов (R + F)/CNT (см. раздел 2) исследовались на образце 247, показав-

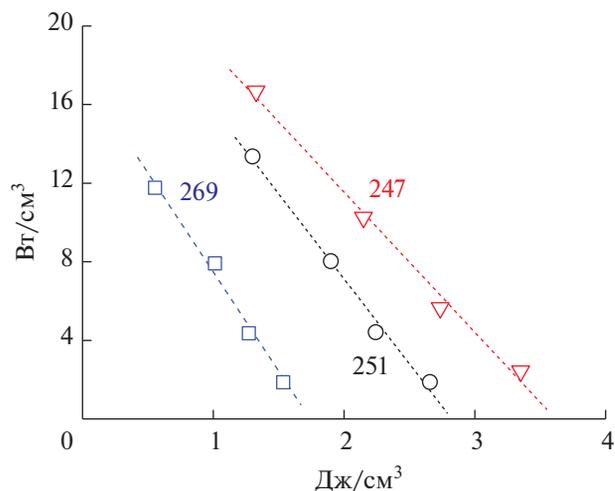


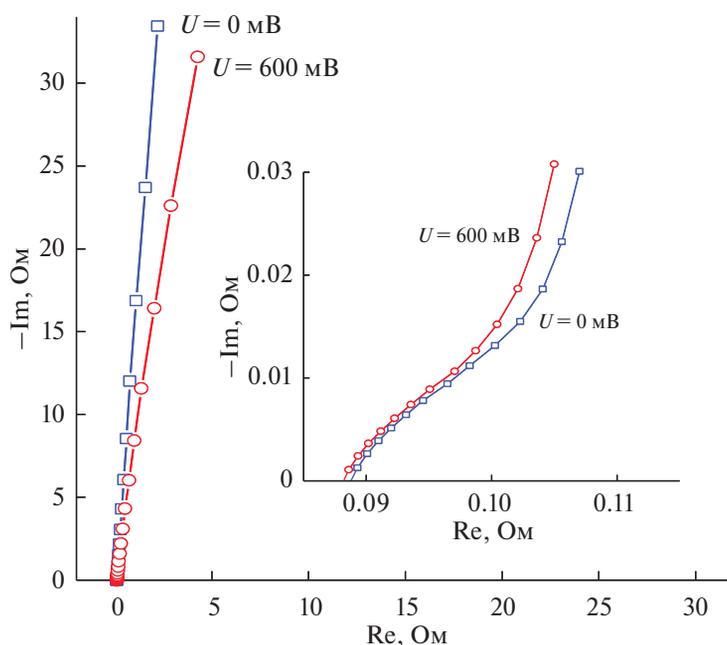
Рис. 6. Диаграмма Рагона для удельных характеристик, рассчитанных на объем двух электродов симметричного конденсатора с электролитом 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

шем наилучшие характеристики на стадии потенциодинамических и гальваностатических испытаний.

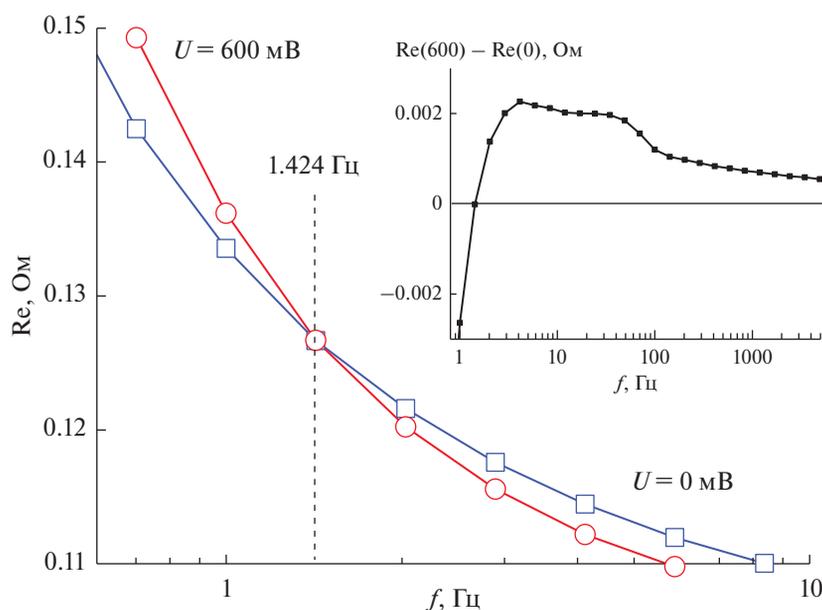
Собственный импеданс ячейки (без электрохимической группы) не превышал 20 МОм. Перед сборкой ячейки электроды и сепаратор выдерживались в электролите (1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в течение недели. Снятия спектров импеданса проводились после длительной (не менее 1 ч) стабилизации напряжения ячейки.

На рис. 7 показана диаграмма Найквиста при двух напряжениях ячейки с амплитудой импеданса 10 мВ. Анализ формы спектров импеданса показывает емкостной тип поведения электродов с небольшим отклонением от вертикальной линии, характерной для импеданса идеальной емкости. Это полностью согласуется с формой приведенных выше ЦВФ-кривых. Как правило, такие небольшие отклонения от вертикальной линии связаны с медленными процессами перераспределения заряда на труднодоступных внутренних поверхностях. Эффект неравномерности заряжения поверхностей наиболее ярко проявляет себя в области низких частот, усиливаясь с ростом заполнения двойного электрического слоя, что хорошо проявляется на рис. 7. Интерес представляет то, что при сравнении высоко- и среднечастотных областей спектра (вкладка на рис. 7) проявляет себя обратный эффект, приводящий к снижению действительной составляющей импеданса.

Сравнение действительных составляющих импеданса в координатах диаграммы Боде позволяет выделить характерную частоту, для которой наблюдается переход от положительных к отри-



**Рис. 7.** Сравнение диаграмм Найквиста, полученных для: разряженного ( $U = 0$ ) и частично заряженного ( $U = 600 \text{ мВ}$ ) состояний ячейки СК. На вкладке показан увеличенный фрагмент высокочастотной области спектра.



**Рис. 8.** Сравнение зависимостей действительных составляющих импеданса от логарифма частоты, полученных для разряженного и частично заряженного состояний ячейки конденсатора. На вкладке показана разностная кривая для более широкого интервала частот.

цательным отклонениям действительной составляющей импеданса при зарядке ячейки (рис. 8). В данном случае за положительные отклонения принято снижение сопротивления для одинаковых частот. Величина положительных от-

клонений в области средних частот имеет достаточно сложный характер (вкладка на рис. 8). На вкладке в рис. 8 показана зависимость разности действительных составляющих импеданса от логарифма частоты для двух напряжений ячейки,

позволяющая выделить область частот с максимальными положительными отклонениями.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было исследовано влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсаторов с тремя нанокompозитными бумажными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. Для облегчения выполнения данной задачи были взяты достаточно тонкие электроды на основе углеродной бумаги с высокой пористостью и без гидрофобного связующего типа ПТФЭ. Методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства электродов на основе углеродной бумаги в диапазоне радиусов пор от ~1 до  $10^5$  нм. Величины площади удельной поверхности находились в пределах от 780 до 960 м<sup>2</sup>/г. Образцы содержали как гидрофильные, так и гидрофобные поры.

Циклические вольт-фарадные кривые и спектры импеданса в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали практически только заряджение двойного электрического слоя без заметного влияния псевдоемкости фарадеевских реакций. При изменении скорости развертки напряжения в 100 раз величины равновесной удельной емкости изменялись незначительно, всего лишь в 1.25–1.36 раза. Это свидетельствует об оптимальности пористой структуры и о доминирующем вкладе емкости ДЭС в суммарную емкость СК. Зависимости удельной объемной емкости электрода от логарифма скорости развертки напряжения носят падающий линейный характер для всех исследованных электродов. Было также установлено, что зависимости удельной мощности от удельной энергии носят падающий линейный характер.

Была установлена связь между удельной емкостью электродов и их пористой структурой, а именно была установлена пропорциональная зависимость удельной емкости от площади удельной поверхности электродов. Это обусловлено высокой пористостью электродов (~80 об. %) и регулярностью их пористой структуры. Кроме того, по нашим оценкам от 87 до 89% доли поверхности приходилось на гидрофильные, т.е. на функционирующие сернокислотном электролите поры, и только от 13 до 11% – на гидрофобные поры. Была достигнута очень высокая величина удельной мощности СК 45.8 кВт/кг. Это показывает перспективность использованной данной нанокompозитной бумаги для суперконденсаторов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Крестинина за предоставленные образцы углеродной бумаги из нанокompозита

на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Berlin: Springer Science & Business Media, Germany, 2013.
2. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*, N.Y.: Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015.
3. Лидоренко, Н.С. Аномальная электрическая емкость и экспериментальные модели гиперпроводимости. *Докл. АН СССР*. 1974. Т. 216. С. 1261.
4. Вольфкович, Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197.
5. Miller, J.R., Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726.
6. Park, S.J. and Kim, B.J., Carbon materials for electrochemical capacitors, *Carbon Science*, 2005, vol. 6, p. 257.
7. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.L., Gogotsi, Y., and Simon, P., Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 2730.
8. Gryglewicz, G., Machnikowski, J., Lorenc-Grabowska, E., Lota, G., and Frackowiak, E., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
9. Wang, L., Fujita, M., and Inagaki, M., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
10. Тарасевич, М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. М.: Наука, 1984.
11. Тарковская, И.А. *Окисленный уголь*. 1981. Киев: Наукова думка, 1981. 198 с.
12. Ермакова, А.С., Попова, А.В., Чайка, М.Ю., Кравченко Т.А. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 687. [Ermakova, A.S., Popova, A.V., Chayka, M.Yu., and Kravchenko, T.A., Redox Functionalization of Carbon Electrodes of Electrochemical Capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 608.]
13. Соляникова, А.С. (Ермакова, А.С.), Чайка, М.Ю., Парфенов, В.А., Кирик, С.Д., Кравченко, Т.А. Активация мезоструктурированных электродных ма-

- териалов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 863. [Solyanikova, A.S., Chayka, M.Yu., Parfenov, V.A., Kirik, S.D., and Kravchenko, T.A., Activation of Mesoporous Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 764.]
14. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
  15. Nishihara, H., Itoi, H., Kogure, T., Hou, P., Touhara, H., Okino, F., and Kyotani, T., Chem., Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials, *Cemistry Eu. J.*, 2009, vol. 15, p. 5355.
  16. Рычагов, А.Ю., Вольфович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л., Кукушкина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. С. 167.
  17. Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, X., Yang, S., Tian, G., Jiang, Z., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogel by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
  18. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Крестинин, А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок. *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 8. С. 106.
  19. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
  20. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
  21. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B.*, 2007, vol. 143, p. 7.
  22. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, p. 2981.
  23. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B.*, 2007, vol. 143, p. 7.
  24. Honda, Y., Takeshige, M., Shiozaki, H., Kitamura, T., Yoshikawa, K., Chakarabarti S., Suekane, O., Pan, L., Nakayama, Y., Yamagata, M., and Ishikawa, M., Vertically aligned double-walled carbon nanotube electrode prepared by transfer methodology for electric double layer capacitor, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1580.
  25. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
  26. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion, *Intern. J. Hydrogen energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
  27. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
  28. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volkovich, Yu.M., Sosenkin, N.Y., Shulga, Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 245, p. 24.
  29. Кряжев, Ю.Г., Вольфович, Ю.М., Мельников, И.П., Рычагов, А.Ю., Тренихин, М.В., Солодовниченко, В.С., Лихолобов, В.А. Синтез и исследование электрохимических свойств наноконкомпозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. С. 422. [Kryazhev, Yu.G., Volkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A.Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likholobov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection of Metals and Phys. Chem. Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.]
  30. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volkovich, Yu.M., Shulga, N.Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
  31. Volkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhlin, A.A., and Bagotsky, V.S., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 1351.
  32. Pekala, R.W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 1989, vol. 24, p. 3221.
  33. Ramos-Fernandez, G., Canal-Rodriuez, M., Arenillas, A., Menendez, J.A., Rodrigues-Pastor, I., and Martin-Gullon, I., Determinant influence of the electrical conductivity versus surface area on the performance of graphene oxide-doped carbon xerogel supercapacitors, *Carbon*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.025>
  34. Volkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology*, London: Springer Publisher, 2014.

35. Volfkovich, Yu.M. and Sosenkin, V.E., Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics, *Russian Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, p. 936.
36. Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Mayorova, N.A., Rychagov, A.Y., Baskakov, S.A., Kabachkov, E.N., Korpakov, V.I., Dremova, N.N., Baskakova, Y.V., and Shulga, Yu.M., PTFE/rGO Aerogels with Both Superhydrophobic and Superhydrophilic Properties for Electroreduction of Molecular Oxygen, *ENERGY & FUELS*, 2020, vol. 34, p. 7573.
37. Rouquerol, J., Baron, G., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A.V., Rigby, S., Skudas, R., Sing, K., Thommes, M., and Unger, K., Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, p. 107.
38. <https://ocsial.com>
39. Krestinin, A.V., Dremova, N.N., Knerel'man, E.I., Blinova, L.N., Zhigalina, V.G., and Kiselev, N.A., Characterization of SWCNT Products Manufactured in Russia and the Prospects for Their Industrial Application, *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, p. 537.
40. Чизмаджев, Ю.А., Маркин, В.С., Тарасевич, М.Р., Чирков, Ю.Г. *Макрокинетика процессов в пористых средах*. М.: Наука, 1971.
41. Гуревич, И.Г., Вольфкович, Ю.М., Багоцкий, В.С. *Жидкостные пористые электроды*. Минск: Наука и техника, 1974.
42. Фрумкин, А.Н., Багоцкий, В.С., Кабанов, Б.Н., Иофа, З.А. *Кинетика электродных процессов*. М.: Наука, 1952.
43. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001.

УДК 544.653.2/3

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ И ХРОНОАМПЕРОГРАММ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТОЙ ПЛЕНКОЙ ЭЛЕКТРОДА<sup>1</sup>

© 2022 г. А. П. Леонтьев<sup>a, b, \*</sup>, К. С. Напольский<sup>a, b, \*\*</sup><sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, 119991 Россия

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

\*\*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 09.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Эффективным методом получения массивов одномерных наноструктур является темплатное электроосаждение. Для контроля процесса осаждения и анализа получаемых нанокомпозитов необходимы *in situ* методы исследования темплатов, представляющих собой металлизированные с одной стороны пленки с цилиндрическими порами. Перспективным является электрохимический подход, для разработки которого важно определить особенности откликов модифицированного пористой пленкой электрода. В данной работе проанализированы численно смоделированные хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов, не осложненных образованием новой фазы. Показано, что их основной особенностью является переход от внутренней диффузии в каналах темплата к внешней, вследствие которого появляется максимум на зависимости разности потенциалов пиков циклической вольтамперограммы от скорости развертки. В потенциостатических условиях изменение наклона временной зависимости обратного квадрата плотности тока при достижении диффузионным фронтом верхней поверхности пленки позволяет определить пористость темплата и коэффициент диффузии электроактивных ионов в его каналах с помощью аппроксимации экспериментальных данных расчетной кривой.

**Ключевые слова:** темплатное электроосаждение, численное моделирование, массивы наноэлектродов, модифицированные электроды

**DOI:** 10.31857/S0424857022090109

### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы активно используют в современной науке и технике. Например, в случае катализаторов наноструктурирование позволяет существенно увеличить удельную площадь поверхности материала и, как следствие, повысить их активность [1, 2]. Одномерные наноструктуры (наностержни, нанонити и нанотрубки) и их массивы перспективны для создания сверхчувствительных оптических сенсоров [3, 4], гиперболических метаматериалов [5, 6], а также логических элементов сверхпроводящей микроэлектроники [7]. Эффективным методом получения массивов металлических наноструктур является электроосаждение с использованием мягких

(высокомолекулярные соединения [8–10], жидкие кристаллы [11]) или твердых темплатов (трековые мембраны [12], пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) [13, 14]). Для анализа получаемых таким образом наноструктурированных металлических осадков применяются различные методы, в том числе и электрохимические. В частности, кулонометрический метод измерения площади электроактивной поверхности электрода по заряду, затрачиваемому на формирование монослоя целевого продукта, хорошо известен [15] и активно применяется также для наноструктурированных материалов на основе АОА [13, 14, 16, 17]. В то же время, в литературе не представлены *in situ* методы исследования модифицированных пористыми пленками электродов, с помощью которых можно было бы непосредственно в процессе электроосаждения или перед его началом определить, например, пори-

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

мость темплата. Таким образом, разработка электрохимических методов исследования темплатов и массивов наноструктур на их основе является актуальной задачей.

Электрохимический подход к исследованию темплатов может быть гораздо эффективнее существующих физико-химических методов. К примеру, пористость темплата определяется диаметром его каналов ( $d_p$ ) и расстоянием между их центрами ( $d_{int}$ ). Если для определения  $d_{int}$  и взаимного расположения каналов хорошо развиты дифракционные методы [18] и методы статистического анализа изображений растровой электронной микроскопии (РЭМ) [19–21], то точных методов определения  $d_p$  в настоящее время не существует. Так, анализ изображений РЭМ не позволяет определить диаметр пор в объеме темплата. Использование метода капиллярной конденсации азота также затруднительно, так как диаметр каналов анодного оксида алюминия (30–100 нм) находится на границе применимости модели Брунауэра–Эммета–Теллера. Оптические методы предполагают использование теоретических моделей [22], которые сами по себе требуют верификации.

Для разработки электрохимической методики определения параметров темплата важно определить, какие особенности он вносит в эксперимент. Металлизированный с одной стороны темплат представляет собой модифицированный пористой пленкой электрод, который можно представить как массив заглубленных наноэлектродов. На сегодняшний день аналитической модели, которая описывала бы данную систему, не существует. Численное моделирование небольших массивов наноэлектродов чаще всего проводят с использованием коммерческого пакета Comsol Multiphysics [23–25]. Отметим, что разрабатываются и альтернативные, более общие численные подходы, однако на данный момент они представлены в литературе весьма ограничено [26–29].

Особенности массива заглубленных микроэлектродов можно предсказать, основываясь на теоретическом и экспериментальном описании родственных систем. На начальных этапах хроноамперограмм каждый наноэлектрод можно представить как отдельный, независимый заглубленный микроэлектрод [30–32]. Плотность предельного диффузионного тока при этом подчиняется уравнению Коттрелла. Со временем толщина эффективного диффузионного слоя становится равной глубине залегания электродов, и увеличивается вклад радиальной диффузии. С этого момента заглубленные электроды ведут себя аналогично массиву обычных микроэлектродов [33–35]. Если микроэлектроды в массиве расположены достаточно далеко друг от друга, и их диффузионные зоны не перекрываются, то плотность тока выхо-

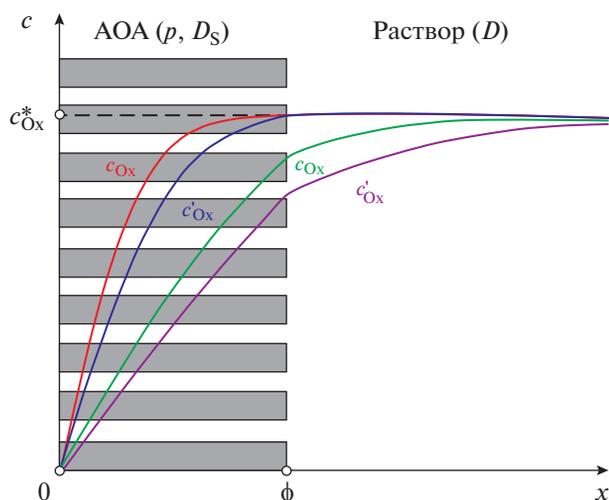
дит на стационарное значение [36]. Напротив, если массив достаточно плотный, то диффузионные слои отдельных электродов образуют единый фронт линейной диффузии, и плотность тока вновь подчиняется уравнению Коттрелла, в которое в качестве площади подставляют видимую площадь массива.

Характер вольтамперограмм на массиве заглубленных наноэлектродов, по-видимому, сильно зависит от скорости развертки потенциала. При высоких скоростях, когда эффективная толщина диффузионного слоя не превышает глубину залегания электродов, предсказывают наблюдение обычной нестационарной вольтамперограммы с катодным и анодным пиками [37]. В случае более низких скоростей развертки, до момента смены направления развертки потенциала диффузионный слой успевает выйти за пределы каналов, в которых расположены микроэлектроды. В этом случае форму вольтамперограмм можно предсказать используя, например, зонную диаграмму для электродов с частично заблокированной поверхностью [38]. При высокой скорости развертки и низкой доле активной поверхности могут наблюдаться вольтамперограммы в форме обратимой или необратимой полуволны. При уменьшении скорости развертки диффузионные зоны отдельных микроэлектродов объединяются, и вольтамперограммы вновь приобретают форму, идентичную кривым для плоского электрода [39].

В данной работе представлены результаты численного решения диффузионной задачи для системы, в которой и реагенты, и продукты находятся в растворимой форме. С помощью разработанной модели были рассчитаны хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов на электроде, модифицированном пористой пленкой. Полученные зависимости интерпретированы с использованием классических предположений о диффузионном массопереносе к поверхности электрода. На основании рассчитанных кривых предложен метод определения пористости используемого темплата и коэффициентов диффузии электроактивных ионов внутри пор.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве модельного объекта рассматривали пленки АОА, упорядоченная пористая структура которых обеспечивает узкие распределения каналов по длине и диаметру, а также расстояния между центрами соседних пор. Для темплатного электроосаждения обычно используют пленки АОА толщиной ( $\phi$ ) около 50 мкм, полученные методом двухстадийного анодирования, например, в 0.3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В. Диаметр пор ( $d_p$ ) в таких темплатах составляет около 50 нм,



**Рис. 1.** Схематическое изображение профилей концентрации электроактивных ионов в процессе электрохимического эксперимента на модифицированном пористой пленке электроде.

а расстояние между их центрами ( $d_{\text{int}}$ ) близко к 100 нм. Эти округленные значения были использованы в дальнейшем при моделировании.

Пористая пленка на поверхности электрода может быть представлена как массив заглубленных нанoeлектродов. Нанoeлектроды находятся на дне пор, поэтому глубина их залегания равна толщине используемой пористой пленки  $\phi$ . Диаметр каждого электрода равен диаметру поры, в которой он находится, следовательно, внутри каналов происходит линейная диффузия. Поры АОА достаточно плотно упакованы, толщина стенок пор, равная разнице  $d_{\text{int}}$  и  $d_p$ , составляет 50 нм. После достижения диффузионным фронтом поверхности темплата, его дальнейшее развитие на расстояние  $(d_{\text{int}} - d_p)/2$  приводит к началу перекрытия диффузионных зон отдельных каналов. В переходной области вещество от границы ячейки непосредственно к поре переносится в том числе с помощью радиальной диффузии. Для оценки сверху толщины переходного слоя использовали величину  $d_{\text{int}}$ . В режиме предельного диффузионного тока время распространения диффузионного фронта от поверхности электродов до верхней поверхности пленки ( $\tau$ ) можно оценить из уравнения Коттрелла:

$$\delta = \sqrt{\pi D_{\text{Ox}} \tau}, \quad (1)$$

где  $\delta$  — эффективная толщина диффузионного слоя,  $D_{\text{Ox}}$  — коэффициент диффузии реагента. При использовании пленок с указанными выше параметрами и  $D_{\text{Ox}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  эффективная толщина диффузионного слоя становится равной толщине темплата ( $\phi$ ) за 795.8 мс. Если в уравне-

нии (1) в качестве  $\delta$  использовать сумму толщин темплата и переходного слоя ( $\phi + d_{\text{int}}$ ), то значение  $\tau$  составляет 799.0 мс, т.е. лишь на 3.2 мс (0.4%) больше. Следовательно, можно пренебречь вкладом радиальной диффузии и не усложнять модель введением переходного слоя.

Для моделирования электрохимических процессов рассматривали линейную диффузию, причем как внутри каналов пористой пленки, так и за ее пределами, упрощая таким образом задачу до одномерной. Вкладом конвекции и миграции в процессы массопереноса пренебрегали. В эксперименте естественная конвекция не оказывает влияния на величину тока на малых (порядка нескольких секунд) временах. Для элиминирования миграционной компоненты в раствор добавляют избыток фонового электролита.

Для решения диффузионной задачи об одноэлектронном восстановлении реагента Oх до продукта Red использовали второй закон Фика:

$$x < \phi: \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{s,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad x > \phi: \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где  $c_i$  — концентрация реагента и продукта ( $i = \text{Ox}, \text{Red}$ ), а  $D_{s,i}$  и  $D_i$  — коэффициенты диффузии реагента и продукта внутри каналов ( $x < \phi$ ) и в объеме электролита ( $x > \phi$ ), соответственно,  $x$  — координата в нормальном к поверхности электрода направлении (рис. 1). В работе использовали более общее выражение, т.к. ее результаты могут быть использованы не только для моделирования темплатов на основе АОА, но и систем с гораздо более узкими каналами. Для расчета использовали равномерные сетки как по пространственной, так и по временной координатам с шагом  $\Delta x$  и  $\Delta t$ , соответственно. Производные заменяли конечными разностями:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c'_{i,j} - c_{i,j}}{\Delta t}, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c'_{i,j+1} - 2c'_{i,j} + c'_{i,j-1}}{\Delta x^2}, \quad (3)$$

где  $c_{i,j}$  и  $c'_{i,j}$  — концентрации продуктов и реагентов ( $i = \text{Ox}, \text{Red}$ ) в  $j$ -й точке пространственной сетки в момент времени  $t_k$  и  $t_k + \Delta t$ . Применяли устойчивый неявный (implicit) подход и получали следующую систему линейных уравнений [40]:

$$0 < j < H: c_{i,j} = -\lambda_{s,i} c'_{i,j-1} + (2\lambda_{s,i} + 1) c'_{i,j} - \lambda_{s,i} c'_{i,j+1}, \quad (4)$$

$$H < j < N: c_{i,j} = -\lambda_i c'_{i,j-1} + (2\lambda_i + 1) c'_{i,j} - \lambda_i c'_{i,j+1},$$

где  $\lambda_{(s),i} = D_{(s),i} \Delta t / \Delta x^2$ , точка  $H$  соответствует поверхности темплата:  $H = [\phi / \Delta x]$ , а  $N$  — последняя точка координатной сетки. В рамках модели не накладывали ограничения на распространение диффузионного слоя, поэтому на размер  $N$  и шаг  $\Delta x$  координатной сетки выбирали следующим образом. Максимальную за время толщину эффективного диффузионного слоя  $\delta_{\text{max}}$  оценивали по

уравнению Коттрелла (уравнение (1)), используя наибольший в системе коэффициент диффузии. В качестве времени подставляли длительность моделируемой хроноамперограммы или продолжительность развертки потенциала  $|E_{st} - E_{rev}|/v$ , где  $v$  – скорость развертки потенциала,  $E_{st}$  – потенциал начала развертки, а  $E_{rev}$  – потенциал изменения направления развертки. Для расчета использовали координатную сетку длиной  $3\delta_{max}$ , что достаточно для получения хроноамперограмм, с высокой точностью описывающихся уравнением Коттрелла. Дальнейшее увеличение длины сетки не приводит к существенному изменению моделируемых величин (см. рис. S1 в дополнительных материалах). В случае, если  $3\delta_{max} > \phi$ , шаг сетки  $\Delta x$  составлял 100 нм, а размер сетки рассчитывали как  $N = [3\delta_{max}/\Delta x]$ . Если  $3\delta_{max} < \phi$ , т.е. диффузионный слой за время эксперимента не выходит за пределы темплата, то использовали  $N = 1000$ , а  $\Delta x = [3\delta_{max}/N]$ . Такой подход позволяет значительно уменьшить продолжительность расчетов и избежать ошибок, связанных с закруглением координатной сетки.

Систему линейных уравнений (4) решали методом прогонки [40, 41], используя следующие начальные и граничные условия [41]:

$$t \leq 0: c_{Ox} = c_{Ox}^*, \quad c_{Red} = c_{Red}^*, \quad (5a)$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty: c_{Ox} = c_{Ox}^*, \quad c_{Red} = c_{Red}^*, \quad (5b)$$

$$t > 0, \quad x = 0: D_{S,Ox} \left. \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = -D_{S,Red} \left. \frac{\partial c_{Red}}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (5в)$$

$$t > 0, \quad x = 0: D_{S,Ox} \left. \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = k_f c_{Ox}|_{x=0} - k_b c_{Red}|_{x=0}, \quad (5г)$$

$$t > 0, \quad x = \phi: AD_i \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\phi+0} = ApD_{S,i} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\phi-0}, \quad (5д)$$

где  $c_i^*$  – объемная концентрация реагентов и продуктов ( $i = Ox, Red$ ),  $A$  – геометрическая площадь электрода,  $p$  – пористость темплата, которая в приближении гексагональной упаковки каналов может быть рассчитана, исходя из диаметра пор ( $d_p$ ) и расстояния между их центрами ( $d_{int}$ ):

$$p = \frac{\pi d_p^2}{2\sqrt{3}d_{int}^2}, \quad (6)$$

$k_f$  и  $k_b$  – константы скорости прямой и обратной реакции, рассчитываемые исходя из уравнения Батлера–Фольмера:

$$k_f = k_0 \exp \left[ -\frac{\alpha F}{RT} (E - E^{0'}) \right], \quad (7)$$

$$k_b = k_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E - E^{0'}) \right],$$

где  $k_0$  – стандартная гетерогенная константа скорости (эффектами двойного электрического слоя и адсорбцией в рамках модели пренебрегали),  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $E^{0'}$  – формальный потенциал пары  $Ox/Red$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)),  $F$  – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль),  $T$  – температура, значение которой принимали равным 298.15 К. Момент времени  $t = 0$  является временем скачка потенциала в случае хроноамперометрии и началом линейной развертки потенциала в случае циклической вольтамперометрии. При  $t \leq 0$  величина проходящего тока равна нулю, и концентрации продуктов и реагентов во всех точках пространства равны объемным.

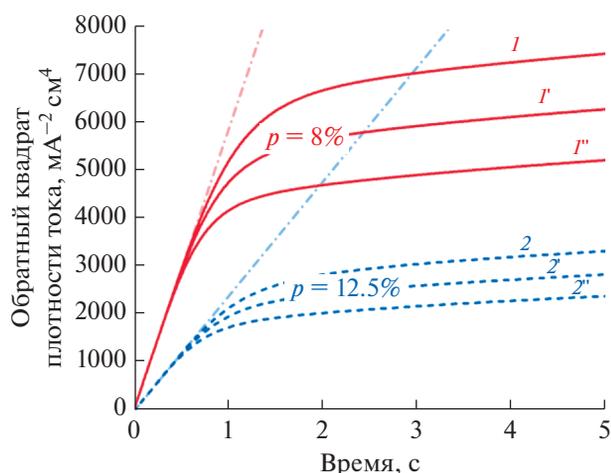
По шкале времени двигались итерационно. Шаг по времени при моделировании хроноамперограмм составлял  $\Delta t = 0.01$  с, а для вольтамперограмм зависел от скорости развертки потенциала:  $\Delta t = E_{step}/v$ , где шаг по потенциалу  $E_{step} = 1$  мВ. На каждой итерации в соответствии с граничным условием (5б) концентрации  $Ox$  и  $Red$  в точке  $N$  приравнивали к объемным, что позволяет последовательно, от точки  $j = N - 1$  до  $j = 1$  рассчитывать с помощью уравнений (4) прогоночные коэффициенты для реагента  $Ox$  и продукта  $Red$ . В точке  $j = 0$  условия (5в) и (5г) после замены производных конечными разностями позволяют записать следующую систему уравнений:

$$D_{S,Ox} \frac{c'_{Ox,1} - c'_{Ox,0}}{\Delta x} = -D_{S,Red} \frac{c'_{Red,1} - c'_{Red,0}}{\Delta x}, \quad (8a)$$

$$D_{S,Ox} \frac{c'_{Ox,1} - c'_{Ox,0}}{\Delta x} = k_f c'_{Ox,0} - k_b c'_{Red,0}. \quad (8б)$$

Величины  $c_{Ox,1}$  и  $c_{Red,1}$  связаны с  $c_{Ox,0}$  и  $c_{Red,0}$  соответствующими прогоночными коэффициентами, вычисленными на предыдущем шаге. Поэтому в системе уравнений (8) только две переменные: поверхностная концентрация реагента и продукта. Таким образом, концентрации  $Ox$  и  $Red$ , во-первых, связаны между собой (уравнение (8а)), а во-вторых, определяются потенциалом электрода (уравнения (8б) и (7)). В случае предельного диффузионного тока при любом  $t > 0$ ,  $c_{Ox,0} = 0$ , и для вычисления  $c_{Red,0}$  можно использовать уравнение (8а). После расчета поверхностных концентраций алгоритм прогонки запускают в обратном направлении и с помощью известных прогоночных коэффициентов последовательно определяли концентрации во всех точках пространственной сетки.

Граничное условие (5д) отражает особенность моделируемой системы – расширение эффективного диффузионного слоя из области внутри пор (внутренняя диффузия в каналах темплата) в область электролита над темпломатом (внешняя диффузия). Интегральный поток вещества к пори-



**Рис. 2.** Численно смоделированные хроноамперограммы одноэлектронного восстановления реагента Ox в режиме предельного диффузионного тока на электроде, модифицированном пористой пленкой толщиной 55 мкм (*I* и *2*), 50 мкм (*I'* и *2'*) и 45 мкм (*I''* и *2''*) с пористостью 8% (*I*, *I'* и *I''*) и 12.5% (*2*, *2'* и *2''*). Штрихпунктирными линиями обозначены хроноамперограммы, соответствующие уравнению Коттрелла (уравнение (12)). Параметры системы:  $c_{\text{Ox}} = 1 \text{ mM}$ ,  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{Ox},s} = D_{\text{Red},s} = 0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

стой пленке справа от точки  $\phi$  должен быть равен интегральному потоку внутри каналов слева от точки  $\phi$ . После замены производных конечными разностями данное условие выглядит следующим образом:

$$AD_i \frac{c'_{i,H+1} - c'_{i,H}}{\Delta x} = ApD_{s,i} \frac{c'_{i,H} - c'_{i,H-1}}{\Delta x}, \quad (9)$$

и накладывает дополнительные условия на прогоночные коэффициенты для Ox и Red в точке H.

Плотность тока рассчитывали по следующему уравнению:

$$i = -pFD_{s,\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox},1} - c_{\text{Ox},0}}{\Delta x}, \quad (10)$$

что соответствует нормировке экспериментально измеряемого тока на видимую (геометрическую) поверхность электрода. Знак минус обозначает, что катодному току отвечают отрицательные значения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Хроноамперометрия

На рис. 2 представлены хроноамперограммы одноэлектронного восстановления реагента в режиме предельного диффузионного тока на электродах, модифицированных пористыми пленка-

ми с различной толщиной и пористостью. Расчетные кривые приведены в координатах  $I^{-2}-t$ , что позволяет визуализировать отличительные особенности поведения массива заглубленных электродов, не искажая при этом шкалу времени.

На первом участке кривых наблюдается линейный участок, хорошо описываемый уравнением Коттрелла с учетом того, что суммарная площадь наноэлектродов равна произведению видимой площади электрода ( $A$ ) на пористость темплата ( $p$ ):

$$I^{-2} = \frac{\pi}{(ApFc_{\text{Ox}}^*)^2} D_s t. \quad (11)$$

Действительно, на первом этапе фронт диффузии развивается внутри цилиндрических каналов в отсутствие радиальной составляющей. Поэтому каждый наноэлектрод идентичен гладкому макроэлектроду, поведение которого описывается уравнением Коттрелла. В соответствии с уравнением (11) наклон начального участка зависит от пористости пленки и не зависит от ее толщины.

Уменьшение наклона хроноамперограмм на втором участке связано с достижением диффузионным фронтом верхней поверхности пористой пленки. Момент перехода ( $\tau$ ) от внутренней диффузии к внешней можно оценить с помощью уравнения Коттрелла. В соответствии с уравнением (1),  $\tau$  определяется толщиной темплата и не зависит от его пористости.

Со временем толщина внешнего диффузионного слоя увеличивается, а вклад пористой пленки в общую толщину диффузионного слоя уменьшается. Чем больше пористость темплата и ближе коэффициент диффузии окисленной формы внутри темплата ( $D_{\text{Ox},s}$ ) к объемному ( $D_{\text{Ox}}$ ), тем быстрее ток стремится к значению диффузионного тока на гладком электроде ( $I_{\text{Ox}}$ ):

$$I_{\text{Ox}}^{-2} = \frac{\pi}{(AFc_{\text{Ox}}^*)^2} D, \quad (12)$$

в пределе достигая его. Отношение наклона кривой на первом и втором участках позволяет вычислить произведение  $p^2(D_s/D)$  (уравнения (11) и (12)). Используя данную величину и время достижения диффузионным фронтом поверхности пористой пленки  $\tau$ , можно рассчитать как пористость темплата, так и коэффициент диффузии ионов внутри его каналов. Отметим, однако, что для темплатного электроосаждения металлов обычно используют пленки с пористостью около 10% и толщиной в десятки микрометров. В этом случае снижение тока до значения  $I_{\text{Ox}}$  не происходит: из-за естественной конвекции толщина диффузионного слоя достаточно быстро достигает стационарного значения. Таким образом, в экс-

перименте могут наблюдаться лишь начальный и переходный участки, и вычислить  $p$  и  $D_s$  аналитически невозможно. Для расчета транспортных характеристик необходимо определить толщину пленки независимыми методами (например, с помощью прямых измерений микрометром или с помощью РЭМ) и аппроксимировать экспериментальные данные рассчитанной кривой для темплата нужной толщины.

Стоит сказать, что к моделированию пористой пленки на поверхности электрода можно подойти и с другой стороны. Диаметр пор АОА и расстояние между ними малы по отношению к характерным размерам диффузионного слоя. Поэтому систему нанозлектродов в виде пористого темплата с металлизированной нижней поверхностью можно заменить сплошной неэлектроактивной, но проницаемой для ионов пленкой на поверхности гладкого электрода, которая не участвует в реакции с электроактивными ионами, но изменяет их коэффициент диффузии и концентрацию. Теоретическое описание модифицированных электродов активно развивалось в 1980-е годы в том числе в работах Барда (Bard) и соавторов [42, 43]. Сравнение уравнения (2) с выражениями (A1) и (A2) [42], а также граничных условий (5) и (A6) [42] позволяет сделать вывод, что математически массив плотно упакованных заглубленных нанозлектродов действительно эквивалентен сплошной, неэлектроактивной, проницаемой для ионов пленке. Пористость темплата  $p$  в терминах теории модифицированных электродов является коэффициентом распределения  $k$ , связывающим концентрацию ионов внутри пленки и за ее пределами. В работе [42] с помощью преобразований Лапласа выведено следующее уравнение хроноамперограммы в режиме предельного диффузионного тока:

$$I = I_{Ox} k (D_s/D)^{1/2} \times \left[ 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \left( \frac{1 - k(D_s/D)^{1/2}}{1 + k(D_s/D)^{1/2}} \right)^j \exp(-j^2 \phi^2 / D_s t) \right], \quad (13)$$

где  $I_{Ox}$  – диффузионный ток к поверхности немодифицированного электрода. Для электродов, покрытых сплошной инертной пленкой, Ловрич (Lovrić) вывел более общее уравнение для хроноамперограмм обратимого окисления/восстановления при различных потенциалах [44]. Однако в его расчетах не вводится коэффициент распределения, т.е. при переходе из раствора в пленку изменяются коэффициенты диффузии ионов, но не их концентрации. Поэтому выражения, приведенные в работе [44], нельзя использовать для определения  $p$  и  $D_s$  без дополнительной модификации.

Уравнение (13) активно использовали для определения коэффициентов диффузии и распределения ионов в полимерных пленках. Основ-

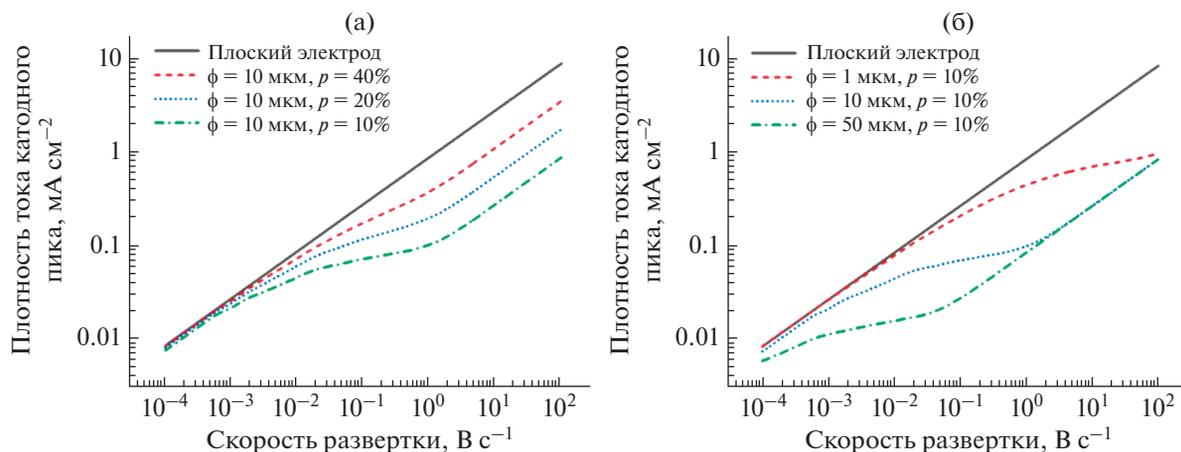
ным препятствием для извлечения  $k$  и  $D_s$  из эксперимента была неопределенность в толщине полимерной пленки, смоченной электролитом. Толщина темплатов анодного оксида алюминия не изменяется при контакте с электролитом и может быть измерена с высокой точностью, что значительно облегчает определение транспортных характеристик. Однако, насколько нам известно, данная методика никогда не применялась к АОА и другим темплатам. Заметим, что одинаковые граничные условия, используемые в данной работе и статье [42], приводят к одному и тому же результату. Рассчитанные нами кривые полностью совпадают с кривыми, построенными с использованием уравнения (13). Отметим, что расчет хроноамперограмм по уравнению (13) требует значительно меньших вычислительных мощностей и, поэтому, более предпочтителен для описания экспериментальных кривых с целью определения пористости и коэффициентов диффузии ионов внутри протяженных каналов пленок АОА. В то же время, определение коэффициентов диффузии с помощью двухступенчатой хроноамперометрии [45] возможно лишь с использованием численной модели.

#### Циклическая вольтамперометрия

На начальных участках хроноамперограмм электрод, поверхность которого модифицирована пористой пленкой, ведет себя как массив независимых электродов, в результате чего суммарная плотность тока пропорциональна пористости темплата. На больших временах толщина диффузионного слоя значительно превышает толщину матрицы, а ток пропорционален видимой площади всего электрода. Аналогично пористая пленка проявляет себя в вольтамперометрии. При низких скоростях развертки диффузионный фронт выходит далеко за пределы темплата, нивелируя его вклад. Ток пика ( $I_p$ ) при этом (например, красная пунктирная кривая на рис. 3а) совпадает с аналогичным значением на плоском электроде (черная кривая) и в отсутствие влияния естественной конвекции пропорционален корню из скорости развертки ( $v$ ), подчиняясь уравнению Рэндлса–Шевчика:

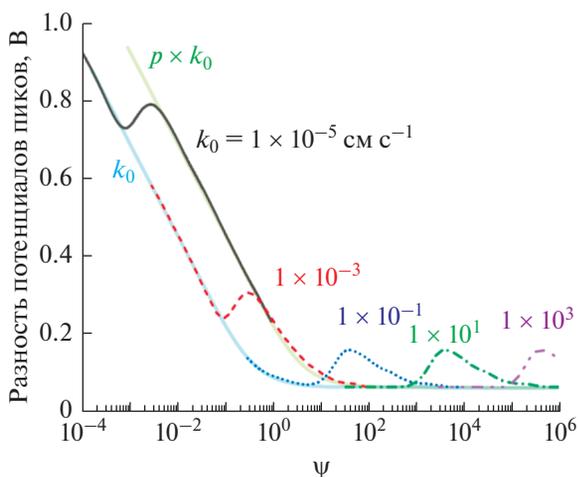
$$I_p = 0.4463 A \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} c_{Ox}^* \quad (14)$$

На высоких скоростях зависимость от скорости развертки аналогичная, с той лишь разницей, что плотность тока пика отличается от значения на плоском электроде в  $p$  раз. Поэтому, чем меньше пористость, тем более ярко выражены особенности модифицированного пористой пленкой электрода (рис. 3а). Между высокими и низкими скоростями наблюдается ярко выраженный переход-



**Рис. 3.** Зависимость плотности тока катодного пика на численно смоделированных вольтамперограммах от скорости развертки. Вольтамперограммы смоделированы для плоского электрода (сплошные линии) и электродов, модифицированных (а) темплатом толщиной 10 мкм и пористостью 40% (пунктирная линия), 20% (линия из точек), 10% (штрихпунктирная линия) и (б) темплатом с пористостью 10% и толщиной 1 мкм (пунктирная линия), 10 мкм (линия из точек), 50 мкм (штрихпунктирная линия). Параметры моделирования:  $k_0 = 100 \text{ см с}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $E_0^r = 0 \text{ В}$ ,  $E_{\text{СТ}} = 0.5 \text{ В}$ ,  $c_{\text{Ox}} = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox, S}} = D_{\text{Red, S}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

ный участок. В диапазоне скоростей от 1 мВ/с до 1 В/с в момент регистрации пика на вольтамперограмме диффузионный фронт находится вблизи верхней поверхности матрицы, и вклады внутренней и внешней диффузии сопоставимы. Ис-



**Рис. 4.** Зависимость разности потенциалов пиков на численно смоделированных циклических вольтамперограммах от параметра  $\psi$  для окислительно-восстановительных пар с константой скорости  $1 \times 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$  (сплошная линия),  $1 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$  (пунктирная линия),  $1 \times 10^{-1} \text{ см с}^{-1}$  (линия из точек),  $1 \times 10^1 \text{ см с}^{-1}$  (штрихпунктирная линия) и  $1 \times 10^3 \text{ см с}^{-1}$  (штрихпунктирная линия с двумя точками). Параметры моделирования:  $\phi = 50 \text{ мкм}$ ,  $p = 10\%$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $E_0^r = 0 \text{ В}$ ,  $E_{\text{СТ}} = 0.5 \text{ В}$ ,  $E_{\text{обр}} = -0.5 \text{ В}$ ,  $c_{\text{Ox}} = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox, S}} = D_{\text{Red, S}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

ходя из этого предположения можно грубо оценить верхнюю границу переходного участка ( $v_{\text{max}}$ ):

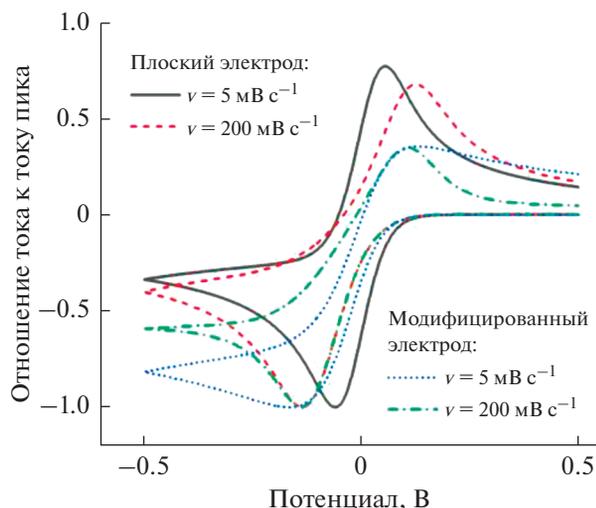
$$\phi = \delta = \sqrt{\pi D t} = \sqrt{\pi D \Delta E / v_{\text{max}}}, \quad (15)$$

где  $\Delta E$  – расстояние от начала развертки до потенциала пика. Если  $\Delta E$  принять за 0.5 В, то переходная скорость развертки для темплата толщиной 10 мкм составляет  $\sim 15 \text{ В/с}$ . Согласно рис. 3, верхняя граница переходного режима наблюдается при существенно меньших скоростях развертки потенциала. Это связано с тем, что значимое изменение приэлектродной концентрации начинается лишь вблизи формального потенциала. Другими словами, значение  $\Delta E$  в нашей оценке сильно завышено. Заметим, однако, что качественно уравнение (15) хорошо описывает зависимость границ переходного диапазона от толщины пористой пленки.

Более сложным образом ведет себя зависимость разности между потенциалами пиков циклической вольтамперограммы ( $\Delta E_{\text{pp}}$ ), приведенная на рис. 4 в николсоновских координатах [46], где:

$$\psi = \frac{(D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}})^{1/2} k_0 \sqrt{RT}}{\sqrt{\pi n F D v}}. \quad (16)$$

Левые части кривых ложатся на единую огибающую (голубая кривая на рис. 4), которая совпадает с классической зависимостью разности потенциалов пиков от параметра  $\psi$  для плоских электродов [46]. Действительно, низкие  $\psi$  соответствуют высоким скоростям развертки (уравнение (16)), когда диффузионный фронт не выходит



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы, численно смоделированные для плоского электрода на скоростях развертки  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  (сплошная линия) и  $200 \text{ мВ с}^{-1}$  (пунктирная линия) и электрода, модифицированного пористой пленкой толщиной  $50 \text{ мкм}$  и пористостью  $10\%$ , на скоростях развертки  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  (линия из точек) и  $200 \text{ мВ с}^{-1}$  (штрихпунктирная линия). Параметры моделирования:  $k_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $E^0 = 0 \text{ В}$ ,  $E_{ст} = 0.5 \text{ В}$ ,  $E_{обр} = -0.5 \text{ В}$ ,  $c_{Ox} = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{Ox} = D_{Red} = D_{Ox, s} = D_{Red, s} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

за пределы пористой пленки. При низких скоростях развертки толщина темплата пренебрежимо мала по отношению к диффузионному слою. В этом случае кинетический ток пропорционален геометрической площади наноэлектродов, а диффузионный – видимой площади всего электрода. Математически это означает, что константа скорости эффективно уменьшается и составляет  $\rho k_0$ . Как следствие, правые участки зависимостей также ложатся на общую огибающую (салатовая кривая), ординаты точек которой соответствуют параметру  $\rho\psi$ .

На переходном участке, нижнюю границу которого также можно грубо оценить по уравнению (16), даже при обратимом поведении разность потенциалов пиков проходит через максимум. Для того, чтобы понять причину такого поведения, обратимся непосредственно к вольтамперограммам (рис. 5). На плоском электроде при увеличении скорости развертки разность потенциалов пиков увеличивается. При скорости развертки  $200 \text{ мВ/с}$  вольтамперограммы для плоского и модифицированного электрода практически совпадают. Однако после достижения пика ток на модифицированном электроде падает значительно медленнее, чем на плоском. По-видимому, это связано с выходом диффузионного фронта за пределы темплата и увеличением диффузионного потока

ионов из своеобразного буфера, коим из-за резко возросшей геометрической площади служит раствор у поверхности пленки. На скоростях развертки, близких к оптимальным, поток из буфера настолько велик, что значительно замедляется падение концентрации ионов в устье пор. В результате замедляется рост тока на катодном ходе вольтамперограммы (см. на синюю кривую из точек), и форма вольтамперограммы стремится к стационарной. Косвенно об этом также свидетельствует слабая зависимость тока пика от скорости развертки на переходном участке (рис. 3). Как следствие, значительно увеличивается разность потенциалов пиков, а в определенном диапазоне  $\psi$  происходит инверсия: с увеличением скорости развертки потенциала  $\Delta E_p$  уменьшается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смоделированы хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов, не осложненных образованием новой фазы, на модифицированном нанопористом темплате электроде. Пористая пленка учтена с помощью уравнения непрерывности диффузионного потока в устьях пор. Показано, что благодаря малым значениям диаметра каналов и расстояния между их центрами по сравнению с толщиной диффузионного слоя, пористый темплат математически эквивалентен сплошной неэлектроактивной пленке на поверхности электрода. Это позволяет использовать разработанные ранее подходы для определения пористости пленки и коэффициента диффузии ионов внутри ее каналов.

На расчетных хроноамперограммах можно выделить два характерных участка. На первом этапе диффузионный фронт развивается внутри цилиндрических пор в отсутствие радиальной составляющей диффузии, в результате чего транзит тока описывается уравнением Коттрелла для электрода с геометрической площадью, скорректированной на пористость темплата. На больших временах диффузионный слой значительно превышает толщину темплата, и ток стремится к значению диффузионного тока для плоского электрода. Начало переходного этапа, в соответствии с уравнением Коттрелла, зависит от толщины пористой пленки и не зависит от ее пористости.

Циклические вольтамперограммы ведут себя аналогично хроноамперограммам. При высоких скоростях развертки плотность тока пика пропорциональна пористости темплата, а разность потенциалов пиков подчиняется классической николсоновской зависимости. При низких скоростях развертки темплат эквивалентен тонкой изолирующей пленке, которая эффективно уменьшает кинетический ток и, как следствие, кажущуюся

константу скорости. В переходном диапазоне скоростей развертки наблюдается локальный максимум расстояния между пиками. При промежуточных значениях скоростей развертки внешний диффузионный поток настолько велик, что значительно замедляет расход ионов в устье пор, в результате чего форма вольтамперограмм приближается к стационарной и увеличивается расстояние между пиками. При использовании темплатов толщиной 50 мкм максимум расстояния между пиками на циклической вольтамперограмме лежит в области 10 мВ/с.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Алексея Аднановича Нояна и Илью Владимировича Рослякова за многочисленные и плодотворные обсуждения работы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90277) и гранта Президента РФ (МК-1959.2020.3).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрий, О.А., Васина, С.Я., Жирнова, М.И. Влияние потенциала электроосаждения на свойства палладированного электрода, модифицированного адатомами меди. *Электрохимия*. 1980. Т. 16. С. 348.
2. Petrii, O.A., Safonova, T.Y., Tsirlina, G.A., and Rusanova, M.Y., Nanoheterogeneous electrocatalysts fabricated by palladizing of platinum, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 4117. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00530-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00530-2)
3. Kabashin, A.V., Evans, P., Pastkovsky, S., Hendren, W., Wurtz, G.A., Atkinson, R., Pollard, R., Podolskiy, V.A., and Zayats, A.V., Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing, *Nature Materials*, 2009, vol. 8, p. 867. <https://doi.org/10.1038/nmat2546>
4. Nasir, M.E., Dickson, W., Wurtz, G.A., Wardley, W.P., and Zayats, A.V., Hydrogen Detected by the Naked Eye: Optical Hydrogen Gas Sensors Based on Core/Shell Plasmonic Nanorod Metamaterials, *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, p. 3532. <https://doi.org/10.1002/adma.201305958>
5. Yao, J., Liu, Z.W., Liu, Y.M., Wang, Y., Sun, C., Bartal, G., Stacy, A.M., and Zhang, X., Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires, *Science*, 2008, vol. 321, p. 930. <https://doi.org/10.1126/science.1157566>
6. Poddubny, A., Iorsh, I., Belov, P., and Kivshar, Y., Hyperbolic metamaterials, *Nature Photonics*, 2013, vol. 7, p. 948. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.243>
7. Skryabina, O.V., Bakurskiy, S.V., Shishkin, A.G., Klimenko, A.A., Napolskii, K.S., Klenov, N.V., Soloviev, I.I., Ryazanov, V.V., Golubov, A.A., Roditchev, D., Kupriyanov, M.Y., and Stolyarov, V.S., Environment-induced overheating phenomena in Au-nanowire based Josephson junctions, *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, p. 15274. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94720-5>
8. Сафонова, Т.Я., Петрий, О.А., Паписов, И.М. Квазитемплатный синтез палладиевых наноструктурированных электролитических осадков, *Вестн. Москов. университета. Сер. 2: Химия*. 2001. Т. 42. С. 345.
9. Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., Safonova, T.Y., Papisov, I.M., Vassiliev, S.Y., and Gabrielov, A.E., Quasitemplate synthesis of nanostructured palladium electroplates, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 3749. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00345-6)
10. Safonova, T.Y., Khairullin, D.R., Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., and Vassiliev, S.Y., Palladium – polyethylene glycol quasitemplate electroplates: The effect of polymer molecular weight, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4752. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.023>
11. Karyakin, A.A., Puganova, E.A., Budashov, I.A., Kurochkin, I.N., Karyakina, E.E., Levchenko, V.A., Matveyenko, V.N., and Varfolomeyev, S.D., Prussian Blue Based Nanoelectrode Arrays for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection, *Analytical Chem.*, 2004, vol. 76, p. 474. <https://doi.org/10.1021/ac0348591>
12. Martin, C.R., Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach, *Science*, 1994, vol. 266, p. 1961. <https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961>
13. Leontiev, A.P., Brylev, O.A., and Napolskii, K.S., Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: Preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 155, p. 466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.073>
14. Liu, F., Lee, J.Y., and Zhou, W.J., Multisegment PtRu Nanorods: Electrocatalysts with Adjustable Bimetallic Pair Sites, *Advanced Functional Mater.*, 2005, vol. 15, p. 1459. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400523>
15. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl.Chem.*, 1991, vol. 63, p. 711. <https://doi.org/10.1351/pac199163050711>
16. Napolskii, K.S., Barczuk, P.J., Vassiliev, S.Y., Veresov, A.G., Tsirlina, G.A., and Kulesza, P.J., Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 7910. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.043>
17. Yuan, J.H., Wang, K., and Xia, X.H., Highly Ordered Platinum-Nanotubule Arrays for Amperometric Glu-

- cose Sensing, *Advanced Functional Mater.*, 2005, vol. 15, p. 803.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200400321>
18. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, A.V., Byelov, D.V., Grigoryeva, N.A., Bouwman, W.G., Lukashin, A.V., Kvashnina, K.O., Chumakov, A.P., and Grigoriev, S.V., Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study, *J. Appl. Crystallography*, 2010, vol. 43, p. 531.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889810009131>
  19. Roslyakov, I.V., Koshkodaev, D.S., Eliseev, A.A., Hermida-Merino, D., Ivanov, V.K., Petukhov, A.V., and Napolskii, K.S., Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 27511.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09998>
  20. Hillebrand, R., Muller, F., Schwirn, K., Lee, W., and Steinhart, M., Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattices, *Acs Nano*, 2008, vol. 2, p. 913. doi.org/  
<https://doi.org/10.1021/nn700318v>
  21. Toccafondi, C., Stepniowski, W.J., Leoncini, M., and Salerno, M., Advanced morphological analysis of patterns of thin anodic porous alumina, *Mater. Charact.*, 2014, vol. 94, p. 26.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.05.003>
  22. Sulka, G.D. and Hnida, K., Distributed Bragg reflector based on porous anodic alumina fabricated by pulse anodization, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, p.075303.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/7/075303>
  23. Guo, J. and Lindner, E., Cyclic Voltammograms at Coplanar and Shallow Recessed Microdisk Electrode Arrays: Guidelines for Design and Experiment, *Analytical Chem.*, 2009, vol. 81, p. 130.  
<https://doi.org/10.1021/ac801592j>
  24. Atighlorestani, M. and Brolo, A.G., Comparing the Electrochemical Response of Nanostructured Electrode Arrays, *Analytical Chem.*, 2017, vol. 89, p. 6129.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00932>
  25. Strutwolf, J., Scanlon, M.D., and Arrigan, D.W.M., Electrochemical ion transfer across liquid/liquid interfaces confined within solid-state micropore arrays – simulations and experiments, *Analyst*, 2009, vol. 134, p. 148.  
<https://doi.org/10.1039/B815256J>
  26. Amatore, C., Oleinick, A.I., and Svir, I., Numerical Simulation of Diffusion Processes at Recessed Disk Microelectrode Arrays Using the Quasi-Conformal Mapping Approach, *Analytical Chem.*, 2009, vol. 81, p. 4397.  
<https://doi.org/10.1021/ac9003419>
  27. Menshykau, D., O'Mahony, A.M., del Campo, F.J., Munõz, F.X., and Compton, R.G., Microarrays of Ring-Recessed Disk Electrodes in Transient Generator-Collector Mode: Theory and Experiment, *Analytical Chem.*, 2009, vol. 81, p. 9372.  
<https://doi.org/10.1021/ac9017633>
  28. Sliusarenko, O., Oleinick, A., Svir, I., and Amatore, C., Validating a Central Approximation in Theories of Regular Electrode Electrochemical Arrays of Various Common Geometries, *Electroanalysis*, 2015, vol. 27, p. 980.  
<https://doi.org/10.1002/elan.201400593>
  29. Muratov, C.B. and Shvartsman, S.Y., Boundary homogenization for periodic arrays of absorbers, *Multi-scale Modeling & Simulation*, 2008, vol. 7, p. 44.  
<https://doi.org/10.1137/070692832>
  30. Alden, J.A., Booth, J., Compton, R.G., Dryfe, R.A.W., and Sanders, G.H.W., Diffusional mass transport to microband electrodes of practical geometries: A simulation study using the strongly implicit procedure, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 389, p. 45.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03923-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03923-5)
  31. Ferrigno, R., Brevet, P.F., and Girault, H.H., Finite element simulation of the chronoamperometric response of recessed and protruding microdisk electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p. 1895.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00402-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00402-1)
  32. Bond, A.M., Luscombe, D., Oldham, K.B., and Zoski, C.G., A comparison of the chronoamperometric response at inlaid and recessed disc microelectrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1988, vol. 249, p. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80345-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80345-0)
  33. Lindemann, J. and Landsberg, R., Potentiostatische einschaltmessungen an teilweise blockierten modellelektroden, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1971, vol. 30, p. 79.  
[https://doi.org/10.1016/0368-1874\(71\)85035-9](https://doi.org/10.1016/0368-1874(71)85035-9)
  34. Gueshi, T., Tokuda, K., and Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes: Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1978, vol. 89, p. 247.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(78\)80188-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80188-0)
  35. Scharifker, B.R., Diffusion to ensembles of microelectrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1988, vol. 240, p. 61.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80313-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80313-9)
  36. Arrigan, D.W.M., Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications, *Analyst*, 2004, vol. 129, p. 1157.  
<https://doi.org/10.1039/b415395m>
  37. Tokuda, K., Morita, K., and Shimizu, Y., Cyclic voltammetry at microhole array electrodes, *Analytical Chem.*, 1989, vol. 61, p. 1763.  
<https://doi.org/10.1021/ac00190a034>
  38. Amatore, C., Savéant, J.M., and Tessier, D., Charge transfer at partially blocked surfaces: A model for the case of microscopic active and inactive sites, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1983, vol. 147, p. 39.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80055-2)
  39. Gueshi, T., Tokuda, K., and Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes: Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry, *J. Electroanal.*

- Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1979, vol. 101, p. 29.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80076-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80076-5)
40. Compton, R.G., Laborda, E., and Ward, K.R., *Understanding Voltammetry*, London: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2018. 260 p.
41. Britz, D. and Strutwolf, J., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Switzerland: Springer Internat. Publ., 2016. 492 p.
42. Peerce, P.J. and Bard, A.J., Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene), *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1980, vol. 112, p. 97.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80011-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80011-8)
43. Leddy, J. and Bard, A.J., Polymer films on electrodes: Part XII. Chronoamperometric and rotating disk electrode determination of the mechanism of mass transport through poly(vinyl ferrocene) films, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1983, vol. 153, p. 223.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80015-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80015-1)
44. Lovrić, M., Reduction of a simple ion at permeable film-coated stationary electrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1981, vol. 123, p. 373.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80511-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80511-6)
45. Klymenko, O.V., Evans, R.G., Hardacre, C., Svir, I.B., and Compton, R.G., Double potential step chronoamperometry at microdisk electrodes: simulating the case of unequal diffusion coefficients, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 571, p. 211.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.05.012>
46. Nicholson, R.S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Analytical. Chem.*, 1965, vol. 37, p. 1351.  
<https://doi.org/10.1021/ac60230a016>

УДК 544.653.2/3

## РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА Pt-НАНОНИТЯХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ<sup>1</sup>

© 2022 г. Р. А. Манжос<sup>a, \*</sup>, В. К. Кочергин<sup>a</sup>, А. Г. Кривенко<sup>a</sup>,  
А. В. Карабулин<sup>a, b</sup>, В. И. Матюшенко<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>b</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия

<sup>c</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Методом вращающегося дискового электрода впервые показано, что сетчатые структуры, образованные ультратонкими (диаметр ~4 нм) длинными нанонитями платины, нанесенными на поверхность стеклоуглеродного электрода, демонстрируют высокую удельную каталитическую активность в реакции восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** реакция восстановления кислорода, нанонити платины, сверхтекучий гелий

**DOI:** 10.31857/S0424857022090110

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени можно считать установленным, что максимальный удельный каталитический эффект (т.е., по отношению к массе катализатора) достигается для близких по форме к сферическим наночастиц с характерным диаметром 3–5 нм, находящихся на проводящей подложке, в качестве которой чаще всего используются различные аллотропные модификации углерода [1]. Однако преимущества нанодисперсных металлических катализаторов во многом нивелируются наличием ряда взаимосвязанных деградационных процессов, снижающих их каталитическую активность, к которым относят агломерацию частиц, изменение их формы, отслоение от подложки, окисление и растворение [1, 2]. В то же время представляется очевидным, что сетчатые структуры, образованные Pt-нанонитями с характерным диаметром 3–4 нм и большим аспектным отношением ( $\alpha \approx 100$ ), получаемые методом лазерной абляции из платиновой мишени в сверхтекучем гелии [3], могут демонстрировать, по крайней мере, частичное замедление процессов агломерации и отслоения от подложки. В качестве модельной катализируемой реакции для таких

структур была выбрана реакция восстановления кислорода (РВК).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наноструктур проводился в оптическом криостате в объеме сверхтекучего гелия при температуре  $T < 1.5$  К методом лазерной абляции платиновой мишени. Было обнаружено, что в жидком гелии образуются пучки тонких длинных поликристаллических Pt-нанонитей (диаметр ~4 нм), объединенных в сетчатую структуру с наибольшим включением монокристаллических сфер большего диаметра, радиусы которых лежат в широком диапазоне от десятков до сотен нанометров (рис. 1). Нанесение синтезированных наноструктур осуществлялось на отполированную производителем поверхность стеклоуглеродного (СУ) электрода марки ALS Co., Ltd. (Япония) с фактором шероховатости менее 1.5, помещенного в сверхтекучий жидкий гелий. Чистота нанонитей ввиду низкотемпературного характера синтеза определяется чистотой только материала мишени для абляции. При этом по величине  $\alpha$  получаемые данным методом нанонити выгодно отличаются от синтезированных другими методами, в том числе электрохимическим способом [4] и с использованием магнетронного распыления [5].

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

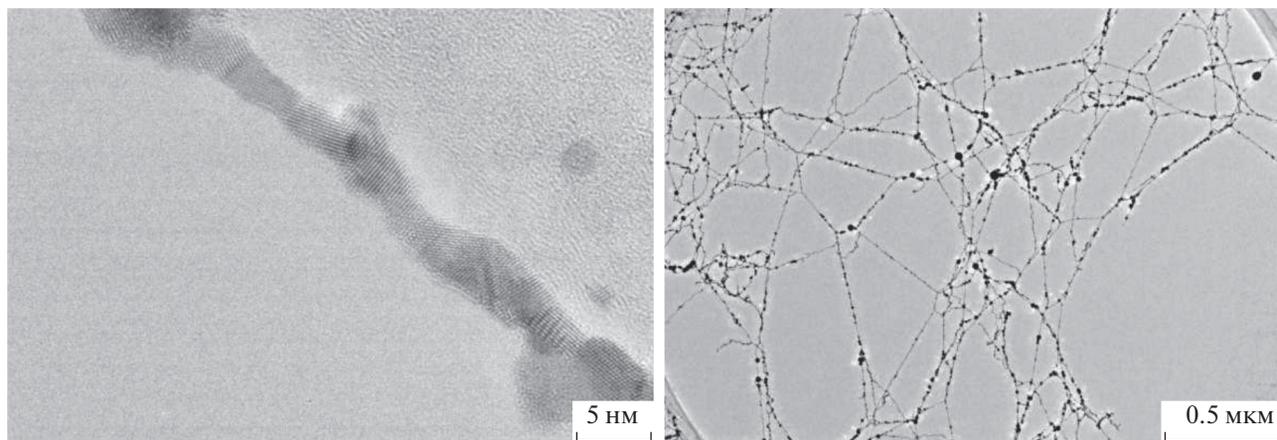


Рис. 1. ПЭМ-изображения Pt-нанонитей в различном масштабе.

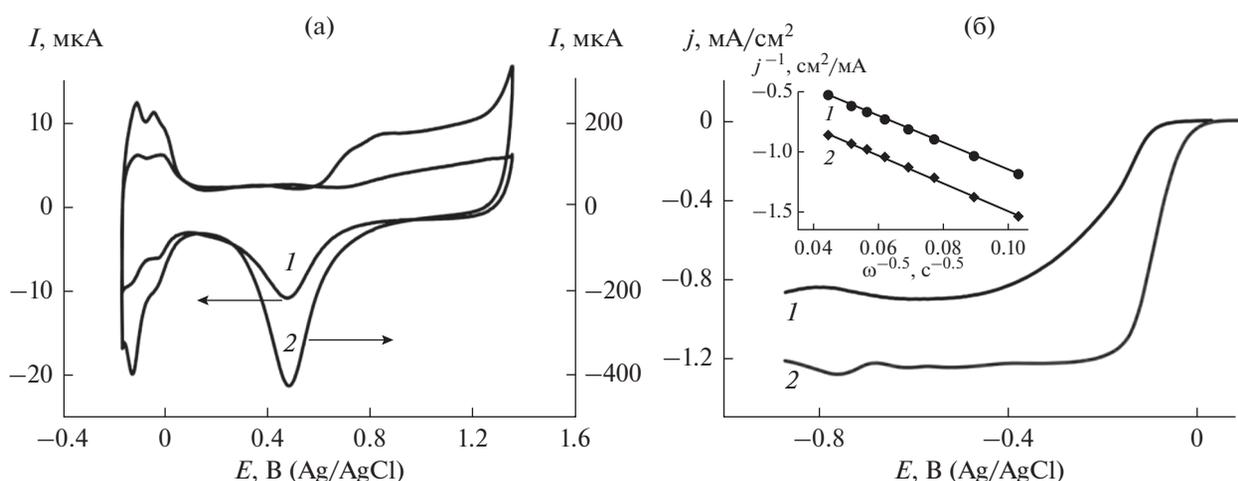


Рис. 2. ЦВА на Pt-CU-электроде после вычета фоновой кривой на CU-электроде – 1 и на Pt/C-электроде – 2, деаэрированный раствор 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\nu = 50$  мВ/с (а); вольт-амперные кривые на Pt-CU – 1 и на Pt/C-электроде – 2, недеаэрированный раствор 0.1 М КОН,  $\omega = 2000$  об/мин,  $\nu = 10$  мВ/с (б); на врезке к рис. (б) изображены зависимости плотности тока РВК при  $-600$  мВ на Pt-CU – 1 и на Pt/C-электроде – 2 от  $\omega$  в координатах Коутецкого–Левича.

Измерения вольтамперограмм (ВА) и циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили с помощью потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке, фоновым электролитом во всех случаях, кроме экспериментов по определению площади поверхности Pt-нанонитей (раствор 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), был 0.1 М КОН. ВА регистрировались на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) в недеаэрированном растворе 0.1 М КОН при скорости развертки потенциала ( $\nu$ ) 10 мВ/с и скоростях вращения электрода ( $\omega$ ) 900–4900 об/мин. Вода для приготовления растворов дважды перегонялась в кварцевой посуде. Все потенциалы ( $E$ ) приведены относительно Ag/AgCl-электрода. Изображения Pt-нанонитей получены на просве-

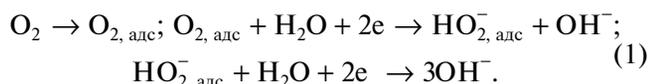
живающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка веса нанесенных нанонитей производилась исходя из их среднего диаметра и экспериментально найденной величины их общей площади, которая определялась из ЦВА по количеству электричества, затраченного на десорбцию монослоя водорода на поверхности Pt, путем интегрирования соответствующего пика [6–8]. В результате вес нанонитей, находящихся на поверхности стеклоуглеродного электрода диаметром 5 мм, был оценен как 150–180 нг (см. рис. 2а).

Результаты вольт-амперных измерений композитного (Pt-CU) электрода, полученные мето-

дом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в недеаэрированном растворе 0.1 М КОН при  $v = 10$  мВ/с и  $\omega = 2000$  об/мин, представлены на рис. 2б. В настоящее время общепринято, что при использовании содержащих платину катализаторов РВК протекает по 4-электронному механизму, что соответствует полному восстановлению кислорода до воды (схема 1). В этом случае энергия адсорбции как молекул кислорода, так и всех интермедиатов на маршруте его 4-электронного восстановления на поверхности платины достаточно велика, чтобы обеспечить преимущественное протекание электродных реакций (см. например, [9]).



Полученная методом ВДЭ вольт-амперная кривая для Pt-СУ-электрода близка по форме к аналогичной кривой для коммерческого катализатора Pt/Vulcan XC-72 (Pt/C) с массовым содержанием Pt 40%, нанесенного на СУ-электрод ( $0.3 \text{ мг/см}^2$ ), но предельный диффузионный ток несколько меньше и формально соответствует переносу  $\sim 3.0$  электронов (рис. 2б). В то же время зависимости плотности тока РВК при  $-600$  мВ, построенные в координатах Коутецкого–Левича (врезка на рис. 2б), демонстрируют близкие наклоны, соответствующие переносу  $\sim 4$  электронов. Необходимо отметить, что масса Pt на поверхности Pt/C-электрода примерно в 120–160 раз превосходит аналогичную величину для нанопроволок, в то время как отношение соответствующих площадей составляет  $\sim 50$ . Различия значений отношений масс и площадей обусловлено конечной толщиной покрытия Pt/Vulcan XC-72 на СУ, вследствие чего для электролита доступна только Pt в поверхностном слое катализатора. Различие предельных токов на полностью покрытом Pt/Vulcan XC-72 стеклоуглероде и Pt-СУ-электродах, по-видимому, обусловлено размерным эффектом, заключающимся в соотношении толщины диффузионного слоя ( $\delta$ ) и среднего расстояния между активными центрами РВК, в нашем случае нанонитями. Величина  $\delta$  по определению соответствует расстоянию от активного центра до условной границы в глубине электролита, на которой концентрация  $\text{O}_2$  остается равной объемной за время протекания электродной реакции и при измерении методом ВДЭ определяется выражением [10]:

$$\delta \approx 1.61D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (2)$$

где  $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  – коэффициент диффузии  $\text{O}_2$  в 0.1 М КОН растворе;  $v = 0.01 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  – кинематическая вязкость 0.1 М КОН,  $\omega$  – скорость вращения электрода. Рассчитанная по этой формуле величина  $\delta$  составляет  $\sim 15$  мкм. Из этой

оценки следует, что расстояние между активными центрами РВК, которыми являются нанонити, в среднем несколько больше, чем толщина диффузионного слоя, и по этой причине ток РВК на таком электроде меньше, чем на Pt/C. Таким образом, в данном случае восстановление кислорода происходит на электрохимически неоднородном композитном электроде, где большая часть поверхности работает аналогично массивному платиновому электроду, а оставшаяся часть – СУ. С размерным эффектом, по-видимому, связано и заметное различие величин перенапряжения РВК для Pt/C- и Pt-СУ-электродов  $\sim 80$  мВ. Аналогичный эффект наблюдался и при низких нагрузках Pt/C-катализатора в [11].

Предварительные ресурсные испытания продемонстрировали относительно высокую стабильность предельного тока и формы ВА на Pt-СУ-электроде: изменения этих параметров не превышали 5–10% после 500-кратного циклирования в диапазоне  $E -1 - 0.05$  В. Можно предположить, что такая относительно высокая стабильность может быть обусловлена затрудненностью как ухода в объем электролита протраженных объектов, так и их агломерации на поверхности стеклоуглерода. Таким образом, можно констатировать, что установление наиболее реалистичных причин замедления деградации электрокаталитических характеристик нанонитей в РВК требует дальнейшего исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сетчатые структуры, образованные нанонитями платины, нанесенными на поверхность стеклоуглеродного электрода, демонстрируют высокую удельную каталитическую активность и стабильность характеристик в реакции восстановления кислорода.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, D., Wang, C., Strmcnik, D.S., Tripkovic, D.V., Sun, X., Kang, Y., Chi, M., Snyder, J.D., van der Vliet, D., Tsai, Y., Stamenkovic, V.R., Sun, S., and Markovic, N.M., Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the ox-

- xygen reduction reaction case, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 4061.  
<https://doi.org/10.1039/c4ee01564a>
- Sandbeck, D.J.S., Brummel, O., Mayrhofer, K.J.J., Libuda, J., Katsounaros, I., and Cherevko, S., Dissolution of Platinum Single Crystals in Acidic Medium, *ChemPhysChem.*, 2019, vol. 20, p. 2997.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900866>
  - Gordon, E.B., Karabulin, A.V., Matyushenko, V.I., Sizov, V.D., and Khodos, I.I., Structure of metallic nanowires and nanoclusters formed in superfluid helium, *JETP*, 2011, vol. 112, p. 1061.  
<https://doi.org/10.1134/s1063776111040182>
  - Liu, Z., Yin, Y., Yang, D., Zhang, C., Ming, P., Li, B., and Yang, S., Efficient synthesis of Pt–Co nanowires as cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells, *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, p. 6287.  
<https://doi.org/10.1039/d0ra00264j>
  - Khudhayer, W.J., Shaikh, A.U., and Karabacak, T., Platinum Nanorod Arrays with Preferred Morphological and Crystal Properties for Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Sci. Lett.*, 2011, vol. 4, p. 3551.  
<https://doi.org/10.1166/asl.2011.1867>
  - Frumkin, A.N., in *Delahay, P., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, N.Y.: Wiley-Interscience, 1963, vol. 3, p. 287.
  - Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, p. 353.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
  - Podlovchenko, B.I., Maksimov, Yu.M., and Maslakov, K.I., Electrocatalytic properties of Au electrodes decorated with Pt submonolayers by galvanic displacement of copper adatoms, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 130, p. 351.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.148>
  - Muthukrishnan, A. and Nabae, Y., Estimation of the Inherent Kinetic Parameters for Oxygen Reduction over a Pt-Free Cathode Catalyst by Resolving the Quasi-Four-Electron Reduction, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 22515.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07905>
  - Opekar, F. and Beran, P., Rotating disk electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1976, vol. 69, p. 1.  
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(76\)80129-5](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(76)80129-5)
  - Zhong, G., Xu, S., Liu, L., Zheng, C.Z., Dou, J., Wang, F., Fu, X., Liao, W., and Wang, H., Effect of Experimental Operations on the Limiting Current Density of Oxygen Reduction Reaction Evaluated by Rotating Disk Electrode, *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, p. 1107.  
<https://doi.org/10.1002/celec.201902085>

УДК 541.138

## РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ<sup>1</sup>

© 2022 г. В. А. Богдановская<sup>a</sup>, \*, И. Е. Вернигор<sup>a</sup>, \*\*, М. В. Радина<sup>a</sup>,  
Н. В. Панченко<sup>a</sup>, В. Н. Андреев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: bogd@elchem.ac.ru

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

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Электрохимические характеристики углеродных нанотрубок (УНТ), подвергнутых различным видам модификации для повышения активности и стабильности в реакции электровосстановления кислорода (РВК) в щелочном электролите, определены методом циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом и вращающемся дисковом электроде с кольцом. Измерения выполнены на УНТ после их функционализации, допирования азотом и последующего модифицирования платиной в количестве до 20 мас. %. Полученный дисперсный материал в виде предельно тонкого слоя наносили на дисковый электрод и исследовали влияние предварительной обработки УНТ на эффективность в РВК в щелочном электролите. Показано, что активность выше, а степень деградация меньше по мере повышения селективности в РВК до воды. При восстановлении кислорода через промежуточное образование пероксида водорода в процессе восстановления  $O_2$  деградация исследуемой системы увеличивается. Наибольший вклад реакции с промежуточным образованием  $H_2O_2$ , по данным ВДЭК, наблюдается на УНТ после функционализации, а допирование азотом увеличивает активность и вклад 4-электронной реакции, и величина  $n$  составляет 3.2. После модифицирования платиной РВК протекает преимущественно с разрывом O–O-связи и восстановлением кислорода до воды. Влияние носителя на характеристики нанотрубок, модифицированных платиной, сказывается в области потенциалов меньше 0.70 В, где электровосстановление  $O_2$  на поверхности, свободной от Pt, протекает с переносом двух электронов и вносит вклад в суммарный процесс. Деградация катализатора тем меньше, чем меньше пероксида водорода образуется в ходе РВК. Необходимо дальнейшее повышение активности УНТ путем увеличения количества определенного типа азотсодержащих групп на их поверхности, обеспечивающих вклад 4-электронного пути реакции восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** реакция восстановления кислорода, модифицированные углеродные нанотрубки, кислород и азотсодержащие группы, метод ВДЭК, деградация

**DOI:** 10.31857/S0424857022090043

### ВВЕДЕНИЕ

Реакция электровосстановления кислорода (РВК) является одной из наиболее распространенных реакций в электрохимических источниках тока с водными кислотными и щелочными электролитами. Механизм РВК на платиновых катализаторах исследовали при использовании гладких электродов, таких как Pt, Pd, Au и углеродные материалы и др. ([1–7] и ссылки в них), в кислых или щелочных электролитах. Показано,

что на Pt-электроде РВК протекает преимущественно до воды и включает в качестве медленной стадии перенос первого электрона. При этом в зависимости от условий, состава и pH электролита на Pt-электроде реализуется 4-электронное восстановление молекулярного кислорода с разрывом O–O-связи и образованием воды или последовательный путь РВК, включающий образование  $H_2O_2$  с переносом 2 электронов и последующее восстановление пероксида водорода до воды. На углеродных материалах в щелочных электролитах РВК, как правило, осуществляется по последовательному пути с промежуточным образованием  $H_2O_2$  [2, 4]. При этом, как показано в работах

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

[5, 7] в щелочных электролитах РВК на УМ, предварительно допированных азотом, протекает при потенциалах близких, к наблюдаемым на материалах, содержащих платину.

Значительный вклад в выяснение механизма РВК внесли исследования, выполненные методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК), который позволяет оценить вклад одного (восстановление кислорода до воды) или другого пути (восстановление кислорода через промежуточное образование пероксида водорода). В работах [2, 7, 8] было показано, что заполнение поверхности электрода хемосорбированным кислородом или другими частицами оказывает значительное влияние на активность и путь РВК, во всяком случае на активность как Pt, так и Pd [8, 9]. Так в области потенциалов, близких к стационарному (в атмосфере кислорода  $\sim 1.0$  В о. в. э.) на поверхности Pt в кислом и щелочном электролитах хемосорбируется кислород из воды. Чем больше заполнение поверхности хемосорбированными частицами, тем меньше вклад прямой реакции до воды с разрывом O—O-связи. Влияние pH электролита на электрокатализ катодного восстановления кислорода рассмотрено в [2, 7]. Показано, что на платиновых и неплатиновых катализаторах переход от кислых к щелочным электролитам сопровождается снижением энергии адсорбции молекулярного кислорода и, как следствие, уменьшением доли РВК по прямому пути восстановления кислорода до воды. Вероятно, изменение пути РВК в щелочном электролите связано с адсорбцией на поверхности значительного количества  $\text{OH}^-$ -ионов, препятствующих адсорбции  $\text{O}_2$  на Pt в ориентации, благоприятной для разрыва O—O-связи, и непосредственному восстановлению до воды. Влияние хемосорбированных частиц на активность Pt при различных потенциалах электрода в РВК на платине отражено, например, в работах [8, 9]. Показано, что в зависимости от потенциала на Pt в кислом электролите адсорбируются кислородсодержащие частицы и  $\text{HSO}_4^-$ -анионы, которые по мере смещения потенциала в сторону менее положительных значений десорбируются с поверхности, и достигается максимальное значение тока в виде предельного диффузионного тока. Затем при  $E < 0.35$  В вновь наблюдается некоторое снижение величины измеряемого тока. Наблюдаемый эффект связан с тем, что в этой области потенциалов на поверхности Pt адсорбируются  $\text{H}^+$ , что следует из ЦВА на платине, который также затрудняет адсорбцию молекул  $\text{O}_2$ . В то же время на поляризационной кривой восстановления кислорода, записанной в анодном направлении (от 0.10 В), активность в РВК при  $E > 0.40$  В увеличивается, поскольку поверхность свободна от хемосорбированных частиц, препятствующих адсорбции

молекулярного кислорода в ориентации, благоприятной для разрыва O—O-связи [8]. Подобное влияние на реакцию восстановления кислорода оказывают также анионы  $\text{HSO}_4^-$ . Это подтверждается данными по исследованию РВК в электролитах на основе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ , поскольку анион  $\text{ClO}_4^-$  не адсорбируется на платине [9], то активность в РВК в электролите на основе  $\text{HClO}_4$  выше.

В щелочных электролитах, где велика степень заполнения хемосорбированным из воды кислородом на Pt [7, 10], а на модифицированных кислород- и азотсодержащими группами УНТ гидроксил-ионы не адсорбируются, при этом РВК протекает на этих материалах при близких потенциалах. Однако близость потенциалов в этом случае обусловлена изменением пути реакции — кислород восстанавливается по 2-электронному пути с образованием пероксида водорода. При этом лимитирующей стадией является присоединение первого электрона [2, 7], после чего в кислых электролитах связь O—O рвется и кислород восстанавливается до воды. В щелочном электролите присоединение первого электрона не приводит к разрыву O—O-связи, поскольку на Pt адсорбируются  $\text{OH}^-$ -ионы и степень заполнения поверхности велика в области потенциалов, близких к стационарному. На функционализированных и допированных азотом нанотрубках, поверхность которых имеет отрицательный заряд, гидроксил-ионы не адсорбируются, состояние поверхности Pt и модифицированных УНТ сближается, энергия адсорбции кислорода на таких поверхностях снижается [7], и РВК протекает преимущественно через промежуточное образование пероксида водорода.

Катализаторы, включающие палладий, золото и другие металлы и сплавы, занимают промежуточное положение по активности в РВК между платиной и углеродным материалом. При этом, например, в случае PdNi/C-катализатора высокая активность и стабильность системы обусловлена снижением количества, образующегося при восстановлении  $\text{O}_2$  пероксида водорода, благодаря присутствию никеля в сплаве [11].

Значительно меньше исследований посвящено изучению механизма РВК на дисперсных катализаторах, которые применяются при создании активных слоев электродов источников тока. Применение методов ВДЭ и ВДЭК при нанесении на исследуемый дисковый электрод предельно тонкого слоя дисперсного катализатора [12] показало, что качественно поляризационные кривые РВК совпадают с таковыми на гладких электродах. Однако пористая структура и морфология дисперсных катализаторов вносят некоторые количественные изменения в путь РВК.

В ряде работ [12–18], а также в работах, выполненных нами [19, 20], было показано, что активность и коррозионная устойчивость УНТ в РВК зависит от природы и количества функциональных групп на поверхности. Высокую активность УНТ, особенно после модификации, проявляют в щелочных электролитах. Состав и свойства поверхности определяют, кроме того, путь РВК: 2- или 4-электронное восстановление  $O_2$ . На УМ как правило реакция протекает через промежуточное образование пероксида водорода, который в свою очередь влияет на деградацию УМ.

Целью данного исследования являлось установление пути РВК методом ВДЭК на УНТ, модифицированных кислородсодержащими ( $УНТ_{NaOH}$ ), кислород- и азотсодержащими группами ( $УНТ_{NaOH+N}$ ), а также на этих типах УНТ, модифицированных Pt. При выборе этого ряда материалов исходили из того, что мягкие условия функционализации не вызывают существенных изменений в пористой структуре УНТ. Допирование азотом приводит к появлению на поверхности кислород- и азотсодержащих<sup>2</sup> групп. Модифицирование платиной, зависит от количества активных центров для связывания металла.

В данной работе исследована активность (установление пути РВК) и стабильность в водных щелочных электролитах на УНТ, подвергнутых различным обработкам. Это позволит оценить перспективность применения УНТ как собственно катализатора, так и в отношении активности и стабильности Pt/УНТ-катализатора, синтезированного на них.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углеродные нанотрубки Таунит производства “НаноТехЦентр, ООО”, (Тамбов, Россия). Исходные УНТ имеют удельную поверхность 260–270 м<sup>2</sup>/г, внешний диаметр составляет 10–30 нм.

Перед использованием УНТ подвергали функционализации в щелочи, допированию азотом и модифицированию Pt-полиольным методом.

### *Методы модификации УНТ*

**Функционализация УНТ.** Функционализацию УНТ проводили в 1 М NaOH. При перемешивании добавляли УНТ в щелочь и выдерживали в ней при 110–120°C в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры УНТ отмывали деионизованной водой до нейтрального значения pH, осадок сушили в вакуумном шкафу при 90°C.

<sup>2</sup> В настоящее время отсутствует метод синтеза на поверхности УНТ одного типа групп, в особенности азотсодержащих.

УНТ после обработки NaOH обозначены как  $УНТ_{NaOH}$ .

**Допирование азотом.** Функционализированные УНТ смешивали с меламином ( $C_3H_6N_6$ ), который использовали в качестве источника азота, в соотношении 1 : 0.7, и помещали в размольные агатовые стаканы объемом 12 мл с тремя агатовыми шарами ( $d = 10$  мм), и размалывали на шаровой мельнице (Pulverizette 7, фирмы FRITZSCH) в течение 1 ч при 800 об/мин. Обработку осуществляли на воздухе. Полученную порошкообразную смесь помещали в кварцевую трубку и подвергали термической обработке в течение 1 ч при 600°C в атмосфере аргона. УНТ после обработки NaOH и допирования азотом обозначены как  $УНТ_{NaOH+N}$ .

**Полиольный метод модифицирования УНТ платиной.** Метод заключается в восстановлении ионов платины многоосновным спиртом (этиленгликолем) при температуре, близкой к температуре его кипения. Навеску УНТ после обработки помещали в этиленгликоль (ОСЧ ЗАО “ЭККОС-1”, Россия) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч. Затем суспензию УМ в этиленгликоле помещали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и капилляром для барботирования аргона. Колбу устанавливали в лабораторную баню, заполненную глицерином. Через капельную воронку добавляли в этиленгликоль раствор, содержащий  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (фирма “Аурат”). Баню нагревали до 110–130°C. Температурную обработку продолжали в течение 1.5 ч при барботировании аргоном. Полученную смесь отстаивали, промывали водой, твердый осадок отделяли на центрифуге и помещали в сушильный шкаф.

**Определение содержания платины в синтезированных катализаторах.** Метод основан на измерении оптической плотности раствора комплекса Pt с хлоридом двухвалентного олова ( $SnCl_2$ ) в широком диапазоне концентраций Pt – от 0.4 до 100 мкг Pt мл<sup>-1</sup>. Измерение оптической плотности исследуемого раствора проводили на спектрофотометре SPECORD M40. Более подробная методика измерений представлена в работе [21].

**Электрохимические методы исследования.** При проведении электрохимических измерений методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) использовали потенциостат-гальваностат Р-40Х (г. Черноголовка, Россия) при работе на ВДЭ. Измерения на ВДЭК выполнены на установке Pine Instrument Company Bipotentiostat Model AFCBP1.

Исследования проводили в 0.1 М КОН в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали ВДЭ из углесталла, впрессованный в тефлоновую втулку, рабочая площадь которого ( $S_{раб}$ ) составляет

0.126 см<sup>2</sup>. Вспомогательный электрод выполнен в виде платиновой проволоки. В качестве электрода сравнения использовали Hg/HgO-электрод, помещенный в 0.1 М КОН. Все значения потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода (о. в. э).

Измерения на ВДЭК выполнены на дисковом электроде из стеклоуглерода, на который наносили предельно тонкий слой дисперсного катализатора. Кольцевой электрод, выполненный из платины, перед измерениями платинировали из раствора платинохлористоводородной кислоты до достижения фактора шероховатости ~70–80. Перед каждым измерением кольцевой электрод активировали путем записи ЦВА в интервале 0.05–1.20 В в инертной атмосфере при скорости наложения потенциала 0.05 В/с. Измерения выполнены на установке Pine Instrument Company Bipotentiostat Model AFCBP1.

Для приготовления каталитических чернил 2 мг исследуемого материала диспергировали в 500 мкл изопропилового спирта (или воды), аликвоту этой смеси (~100–150 мкг/см<sup>2</sup>) наносили микропипеткой на поверхность рабочего электрода (углеситалл в ВДЭ и стеклоуглерод во ВДЭК) и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Метод ЦВА применяли для определения электрохимически активной поверхности ( $S_{\text{ЭАП}}$ ), оценки состояния поверхности исследуемого материала и определения состава активного слоя на поверхности электрода по наличию характерных максимумов при отсутствии деполяризатора (кислорода) в растворе электролита. Для проведения эксперимента электролит продували аргоном в течение 30 мин при комнатной температуре. ЦВА записывали в диапазоне 0.05–1.20 В (о. в. э.), при скорости наложения потенциала 0.05 В/с на стационарном электроде.

По результатам измерения ЦВА оценивали удельную поверхность (для платинового катализатора) и поляризационную емкость (для неплатиновых катализаторов). Электрохимически активную поверхность ( $S_{\text{ЭАП}}$ ) Pt рассчитывали путем интегрирования заряда на ЦВА в области десорбции водорода, предполагая, что 0.210 мКл/см<sup>2</sup> необходимо для монослойного заполнения 1 см<sup>2</sup> поверхности Pt водородом. Оценку величины электрохимически активной поверхности УНТ проводили по величине заряда ЦВА, как  $1/2Q$ , где  $Q$  – суммарный заряд катодного и анодного участков ЦВА в интервале потенциалов 0.05–1.20 В.

Активность исследуемых материалов в РВК определяли по поляризационным кривым, полученным в O<sub>2</sub>-насыщенном электролите, при скорости наложения потенциала 0.005 В/с при различных скоростях вращения электрода. Каталитическую активность определяли по потенциалу

полувольты ( $E_{1/2}$ , В) и плотности тока в кинетической области ( $i_{\text{кин}}$ , А/см<sup>2</sup>) при отсутствии диффузионных ограничений. Массовую активность каталитической системы, содержащей платину, определяли при потенциале 0.9 В по величине тока на анодном ходе поляризационной кривой.

Коррозионную стойкость определяли методом ускоренного тестирования. Метод заключается в циклировании потенциала электрода со скоростью 0.10 В/с в интервале 0.6–1.3 В (о. в. э) при отсутствии кислорода в 0.1 М КОН. До начала циклирования и после 100, 500 и 1000 циклов определяли величину поверхности ( $S_{\text{ЭАП}}$  и  $1/2 Q$  для УНТ) и активность по поляризационным кривым восстановления кислорода.

### *Структурные методы исследования*

**Определение поверхности методом БЭТ.** Площадь поверхности по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) и значения пористости исследуемых материалов определяли методом физической адсорбции газообразного азота при 77 К. Изотермы адсорбции при температуре 77 К получали на объемной высоковакуумной адсорбционной установке ASAP-2020 MP Micromeritics USA в интервале относительных давлений от  $10^{-6}$  до 0.99 объемным методом. СЭМ-изображения получали при использовании JEOL сканирующего электронного микроскопа (JSM-6510LV).

**Метод эталонной контактной порометрии (МЭКП).** Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств УНТ использовали метод эталонной контактной порометрии [22]. Этот метод позволяет изучать не только пористую структуру любого материала в максимально широком диапазоне радиусов пор от 1 до  $3 \times 10^5$  нм, но и их гидрофобно-гидрофильные свойства. Когда в качестве измерительной жидкости используется октан, получаемые кривые описывают все поры, при использовании воды – измеряются только гидрофильные поры.

**Метод динамического светорассеяния (МДС).** Дзета-потенциал модифицированных УНТ определяли методом динамического светорассеяния с использованием прибора Malvern Zetasize Nano. Для проведения измерений готовили суспензию УНТ (<1 мкг) в воде (2 мл). Измерения проводили при 25°C, с использованием кювет Clear disposable zeta cell [23].

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).** РФЭС-спектры получали на оже-спектрометре (Vacuum Generators, Великобритания) с приставкой CLAM 2 для измерения спектров РФЭС. Вакуум в камере анализатора достигал  $10^{-8}$  Торр. Источником монохроматического излучения служил анод из алюминия (200 Вт). Положение пика стандартизировано относительно положения C1s

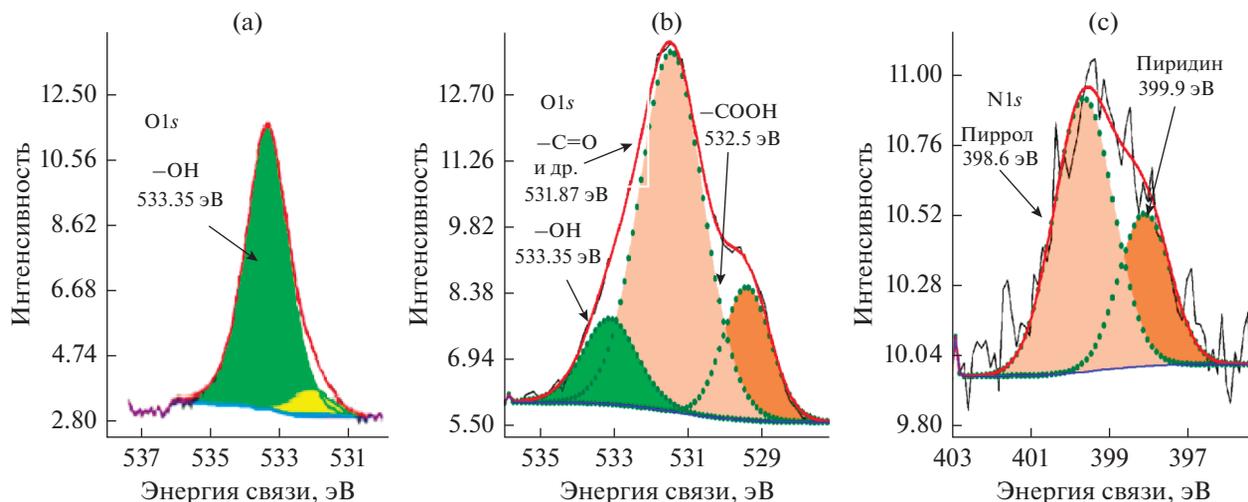


Рис. 1. РФЭ-спектры УНТ с различными обработками: O1s на УНТ<sub>NaOH</sub> (а), O1s (б) и N1s на УНТ<sub>NaOH + N</sub> (в).

пика с энергией 285.0 эВ. Для количественных соотношений использовались коэффициенты чувствительности, указанные в программе обработки спектров VG 1000. Состав поверхностного слоя определялся до глубины 10 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования методом ВДЭК были выбраны 4 типа УНТ. При выборе типа УНТ исходили из того, что мягкие условия функционализации в щелочи не вносят существенных изменений в структуру, а на поверхности образуются группы преимущественно одного вида – гидроксильные. Допирование метиламином функционализированных УНТ обеспечивает образование на поверхности кислородсодержащих групп различного типа и азотсодержащие группы, как показано на рис. 1. Последующее модифицирование платиной выполнено полиольным методом, что также позволяет сохранить структуру УНТ.

В результате обработки УНТ в NaOH, на них формируются в основном только гидроксильные группы (рис. 1а), что вносит незначительные изменения в распределение заряда на поверхности, поэтому УНТ<sub>NaOH</sub> характеризуются малым значением дзета-потенциала при измерении в водной суспензии (−1.47). Кроме того, УНТ<sub>NaOH</sub> являются гидрофобными, о чем свидетельствует большая разница между удельной площадью поверхности УНТ (табл. 1) и объемом пор (рис. 2), измеренным по октану и по воде. Для этих УНТ отношение величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) по октану к  $S_{уд}$  по воде равняется 3.2. В процессе допирования (600°C) УНТ<sub>NaOH</sub> атомами азота наблюдается образование не только азотсодержащих групп, но и значительное увеличение кислородсодержащих групп различных типов (рис. 1б,

табл. 1). При сохранении поверхности, измеренной по октану близкой к поверхности УНТ<sub>NaOH</sub>, их удельная поверхность по воде значительно возрастает (табл. 1, рис. 2). Это обеспечивает более высокую электрохимически активную поверхность ( $S_{ЭАП}$ ) и активность в РВК на УНТ<sub>NaOH + N</sub> (табл. 1). Следует отметить, что функционализация приводит только к незначительному увеличению активности по сравнению с УНТ без обработки. Потенциал полуволны смещается в положительную сторону на 0.03 В (табл. 1). На УНТ<sub>NaOH + N</sub> наблюдается существенное смещение потенциала полуволны в положительную сторону на 0.14 В, при этом величина  $n$  достигает 3.2, что указывает на вклад 4-электронного вос-

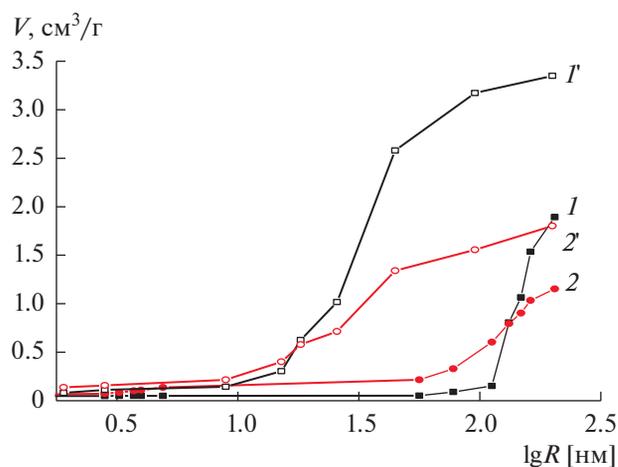


Рис. 2. Интегральные кривые распределения удельного объема пор  $V$  по эффективному радиусу  $R$  (порометрические кривые), полученные при измерении с водой (1, 2) и октаном (1', 2') на 1, 1' – УНТ<sub>NaOH</sub>, 2, 2' – УНТ<sub>NaOH + N</sub>.

**Таблица 1.** Структурные и электрохимические характеристики УНТ после различных обработок. Величина  $n$  – число переносимых электронов в РВК при 0.5 В и скорости вращения электрода 1500 об/мин

Катализатор	Элементный состав поверхности, ат. %	Суммарная УПП*, м <sup>2</sup> /г по C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> //по H <sub>2</sub> O	1/2Q <sub>0ц</sub> //1/2Q <sub>1000ц</sub> , Кл/г	E <sub>1/2</sub> , В//ζ-потенциал//n**	i <sub>кин</sub> , мА/см <sup>2</sup> //при E, В
УНТ <sub>исх</sub>	O/0.46	–	18.7//18.6	0.64	0.10//0.75
УНТ <sub>NaOH</sub>	O/2.18 2.2% гидроксильные (основной пик)	333//49.2	21.5//20.7	0.67//–1.47//1.7	0.12//0.75
УНТ <sub>NaOH + N</sub>	O/10.08 1.9% карбоксильные 6.8% хинонные, карбонильные и др. 1.39% гидроксильные N/1.15 0.77% пиррольные 0.38% пиридиновые	268//154.2	53//49	0.81//–14.7//3.2	0.70//0.85

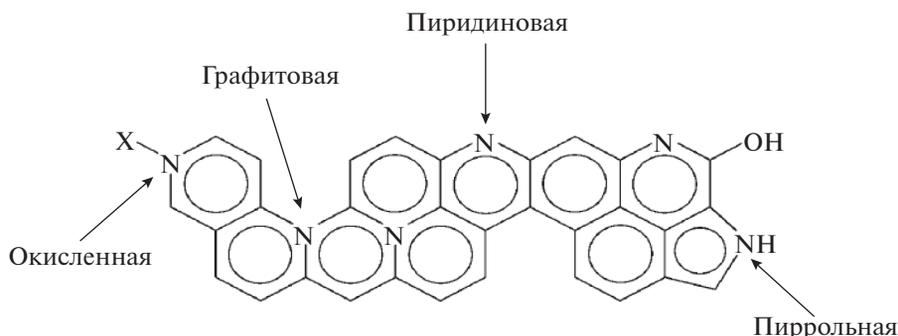
\* Удельная площадь поверхности (УПП).

\*\* По данным ВДЭК.

становления кислорода на данном материале. Таким образом, азотсодержащие группы на УНТ, наряду с кислородсодержащими, обеспечивают каталитическую активность в отношении прямого восстановления кислорода до воды. Высокая активность в РВК обусловлена присутствием пиридиновых и карбоксильных групп, которые, как показано в [24, 25], наиболее активны по отношению к этой реакции. Типы азотсодержащих групп представлены на рис. 3. Высокая активность азотсодержащих групп обусловлена тем, что азот встраивается в структуру УНТ и значительно изменяет их электронные свойства. Электронодонорная активность УМ после допирования азотом увеличивается [24]. Из числа кислородсодержащих групп только карбоксильные приближаются по своему влиянию на электронную структуру УНТ [26].

Стабильность, по данным циклирования потенциала, исключительно высокая для двух типов

УНТ (табл. 1). Снижение величины поверхности (оценку проводили по величине заряда на ЦВА) не превышает 1% от исходной и несколько выше на УНТ<sub>NaOH</sub>. В этом случае стабильность обеспечена незначительным количеством дефектов в условиях мягкой обработки в щелочи. Образующиеся при допировании азотсодержащие группы (обработка при 600°C), с одной стороны, вызывают образование дефектов при повышенной температуре, а с другой стороны, допирование азотом способствует повышению стабильности и активности, поскольку азот значительно повышает электроотрицательность поверхности УНТ [24]. На электроотрицательной поверхности OH<sup>-</sup>-ионы не адсорбируются и не препятствуют адсорбции молекулярного кислорода в ориентации, благоприятной для разрыва O–O-связи и электровосстановления кислорода до воды. Таким образом, допирование азотом способствует повышению активности в РВК, а также коррозионной

**Рис. 3.** Азотсодержащие группы, допирующие УНТ.

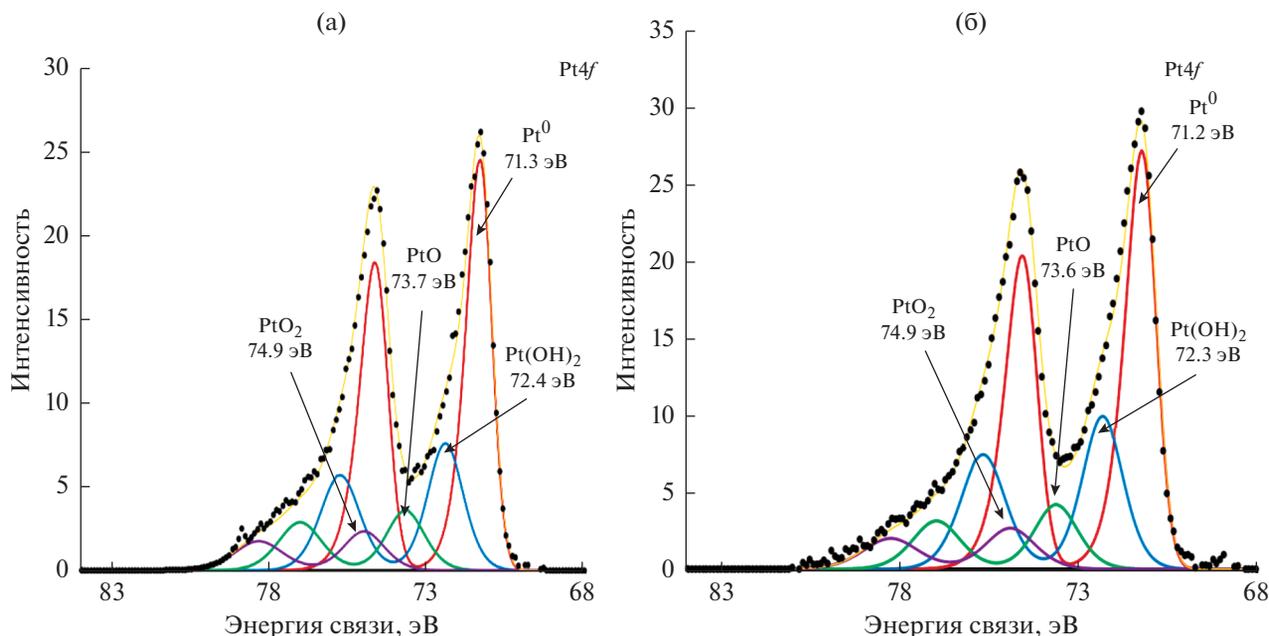


Рис. 4. РФЭ-спектры платины на катализаторах: а – Pt/UHT<sub>NaOH</sub>, б – Pt/UHT<sub>NaOH+N</sub>.

устойчивости, поскольку адсорбцию OH-ионов можно рассматривать как стадию, предшествующую коррозии. Можно также отметить, что дзета-потенциал, измеренный в водной суспензии (табл. 1), для UHT<sub>NaOH+N</sub> смещается в сторону отрицательных значений и составляет  $-14.7$ . Для UHT<sub>NaOH+N</sub> величина удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) по воде значительно больше, чем для UHT<sub>NaOH</sub> (рис. 2), что обеспечивает значительную величину электрохимически активной поверхности.

Наблюдаемые различия в величинах дзета-потенциалов, гидрофильно-гидрофобных свойствах и значениях ЭАП обусловлены в значительной степени количеством кислород-содержащих функциональных групп на поверхности модифицированных УНТ. В то время как каталитическая активность в РВК в основном определяется типом функциональных групп азота. Коррозионная устойчивость УНТ, которую оценивали по снижению величины заряда на ЦВА при циклировании потенциала электрода, высокая. Изменение величины поляризационной емкости ЦВА после 1000 циклов не превышает 1% (табл. 1).

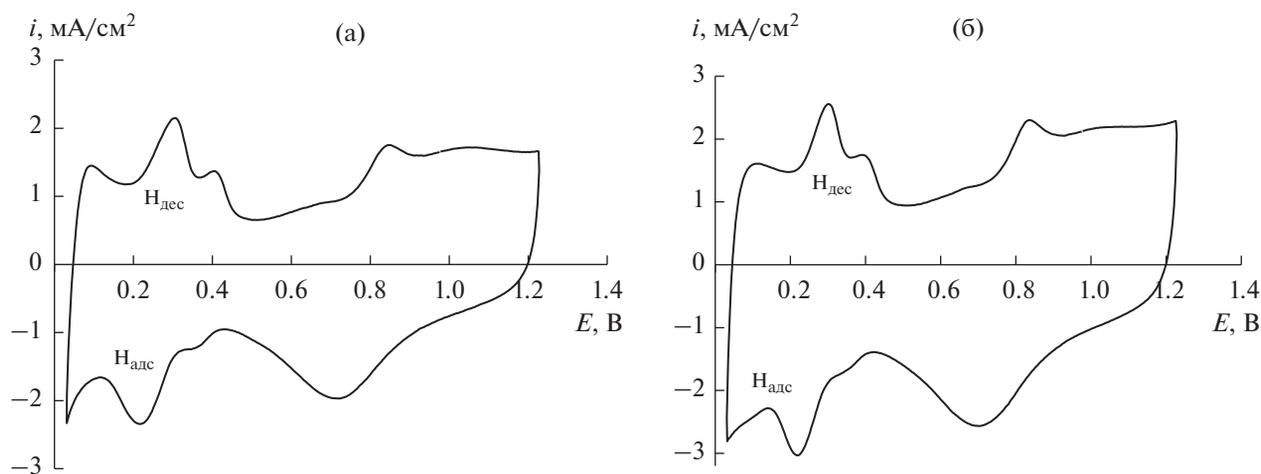
**Физико-химические характеристики УНТ, функционализированных в щелочи, допированных азотом и модифицированных платиной.** На рис. 4 представлены РФЭ-спектры поверхности катализаторов, содержащих платину, нанесенную на УНТ, подвергнутые различным предобработкам. Как следует из представленных данных при увеличении массового содержания платины, которое в свою очередь зависит от количества активных центров на подложке, атомное содержание

платины больше в случае UHT<sub>NaOH+N</sub>, на которых количество кислород- и азотсодержащих групп больше. Следует отметить, что в случае УНТ, допированных азотом, содержание металлической платины несколько выше, чем в катализаторе, синтезированном на УНТ с незначительным содержанием азота (возможно, следы атмосферного азота) и составляет 1.53 и 1.21 ат. % соответственно. Как будет показано ниже, на ЦВА для катализатора с меньшим содержанием платины наблюдается меньшая величина поверхности платины.

На рис. 5 представлены ЦВА, характеризующие свойства поверхности моноплатиновых катализаторов, нанесенных на два типа нанотрубок. На ЦВА, модифицированных платиной, наблюдаются характерные для Pt максимумы адсорбции и десорбции кислорода и водорода. По водородной области были рассчитаны величины поверхности платины (табл. 2). При расчете принимали удельную величину количества электричества, пошедшую на монослойное заполнение водородом  $1 \text{ см}^2$  поверхности Pt, равную  $0.21 \text{ мКл/см}^2$ .

Как следует из полученных данных (табл. 2, рис. 5), на этих катализаторах поляризационная емкость и поверхность платины выше на UHT<sub>NaOH+N</sub>. В табл. 2 представлены структурные и электрохимические характеристики исследованных систем.

Прежде всего, на UHT<sub>NaOH+N</sub> закрепляется большее количество платины, поскольку количество активных центров на УНТ, допированных азотом, существенно больше (рис. 1, табл. 1 и 2). Активность этой системы также выше и снижает-



**Рис. 5.** ЦВА, полученные на катализаторах в 0.1 М КОН. Атмосфера Ar, 100 мВ/с; комнатная температура: а – катализатор Pt/UHT<sub>NaOH</sub>; б – Pt/UHT<sub>NaOH + N</sub>.

ся в меньшей степени при коррозионном тестировании путем циклирования потенциала (табл. 2). Снижение величины поверхности платины можно, вероятно, объяснить изменением размера наночастиц платины в результате растворения наиболее мелких частиц Pt и последующим их осаждении на более крупные частицы [21, 27]. При этом поверхность платины уменьшается, а активность (потенциал полуволны и кинетический ток вблизи стационарного потенциала) снижается (табл. 2).

Как показано, при измерениях методом ВДЭК (рис. 6), в процессе восстановления кислорода на моноплатиновых катализаторах возможно образование пероксида водорода, который образуется на материале носителя (УНТ в нашем случае). Вероятность вклада реакции восстановления кислорода до пероксида водорода обусловлена большой долей поверхности УНТ, свободной от модифицирующих частиц, где эффективное восстановление кислорода наблюдается при потенциалах отрицательнее 0.70 и 0.85 В на УНТ<sub>NaOH</sub> и УНТ<sub>NaOH + N</sub> со-

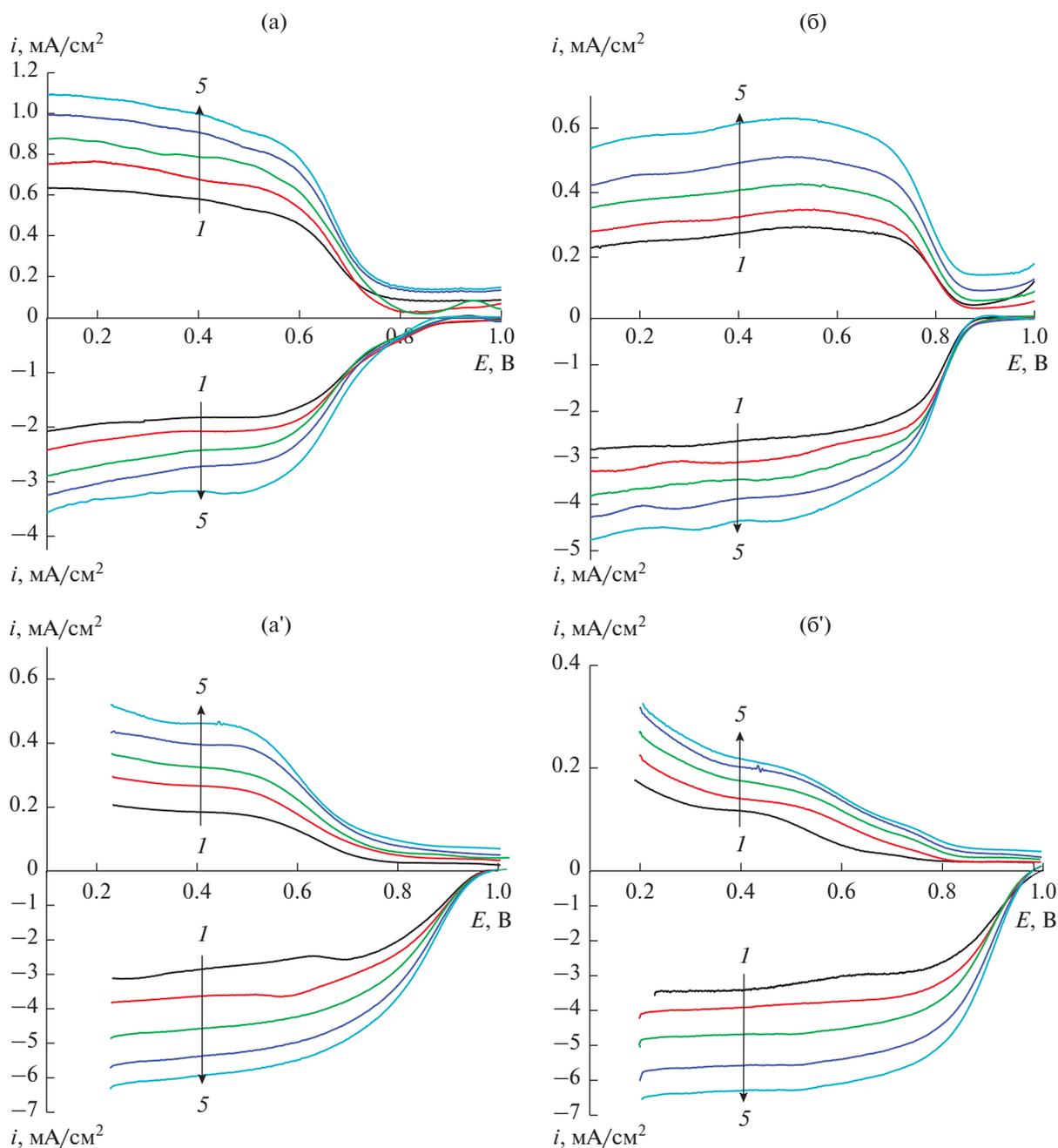
ответственно. При этом количество образующегося пероксида водорода также больше (рис. 7) на моноплатиновом катализаторе, нанесенном на УНТ<sub>NaOH</sub>.

Наблюдаемый эффект вклада тока восстановления кислорода на носителе (УНТ), имеющем высокую величину поверхности, обусловлен тем, что в условиях эксперимента при достижении определенной величины потенциала молекулярный кислород начинает восстанавливаться на поверхности собственно носителя (рис. 6а, 6б), на которой нет частиц платины. На гладких носителях, поверхность которых на порядки меньше, чем УНТ, вклад тока восстановления на носителе будет незначительным, соответственно.

На рис. 6 представлены поляризационные кривые электровосстановления кислорода на дисковом электроде и соответствующие им кривые окисления супероксид-радикала HO<sub>2</sub><sup>-</sup> на кольцевом электроде. Качественно поляризационные кривые совпадают в широкой области по-

**Таблица 2.** Структурные и электрохимические характеристики двух типов УНТ, модифицированных платиной. Величины *i* приведены при потенциале 0.5 В и скорости вращения электрода 1500 об/мин

Содержание Pt мас. %/тип УНТ	Элементный состав поверхности, ат. %				Электрохимические характеристики					
					исходные данные			после 1000 циклов		
	Pt4f/Pt <sup>0</sup>	O1s	N1s	C1s	$S_{Pt}$ , м <sup>2</sup> /Г <sub>Pt</sub>	$E_{1/2}$ , В// <i>n</i>	<i>i</i> , mA/cm <sup>2</sup> при 0.9 В	$S_{Pt}$ , м <sup>2</sup> /Г <sub>Pt</sub>	$E_{1/2}$ , В	<i>i</i> , mA/cm <sup>2</sup> при 0.9 В
13% Pt/UHT <sub>NaOH</sub>	2.2/1.2	2.8	0.3	95	48.7	0.85//3.4	1.38	31.5	0.79	0.79
18% Pt/UHT <sub>NaOH + N</sub>	2.8/1.5	2.9	1.6	93	57.0	0.86//3.7	1.50	39.6	0.83	0.97



**Рис. 6.** Поляризационные кривые восстановления  $O_2$  и соответствующие им кривые окисления  $HO_2^-$  ( $E_K = 1.2$  В) на а –  $УНТ_{NaOH}$ , б –  $УНТ_{NaOH + N}$ , а' –  $Pt/УНТ_{NaOH}$ , б' –  $Pt/УНТ_{NaOH + N}$ . Скорость вращения электрода,  $об/мин$ : 1 – 650; 2 – 980; 3 – 1500; 4 – 1900; 5 – 2800  $об/мин$ . 0.1 М КОН, 100  $мкг/см^2$ , 5 мВ/с.

тенциалов. Наиболее существенные различия наблюдаются в отношении количества промежуточного продукта, окисляющегося на кольце. На УНТ двух типов токи окисления на кольцевом электроде выше по сравнению с моноплатиновыми катализаторами (рис. 6, 7). При этом предельные диффузионные токи на дисковом электроде выше на моноплатиновых катализаторах. Наблю-

даемые различия обусловлены тем, что на  $УНТ_{NaOH}$  и  $УНТ_{NaOH + N}$  реакция в значительной степени протекает с присоединением 2 электронов. В то же время на моноплатиновых катализаторах, нанесенных на эти УНТ, преимущественно протекает прямая РВК до воды. Величина  $n$  в этом случае приближается к 4 (табл. 2). Реакция электровосстановления кислорода в щелочной

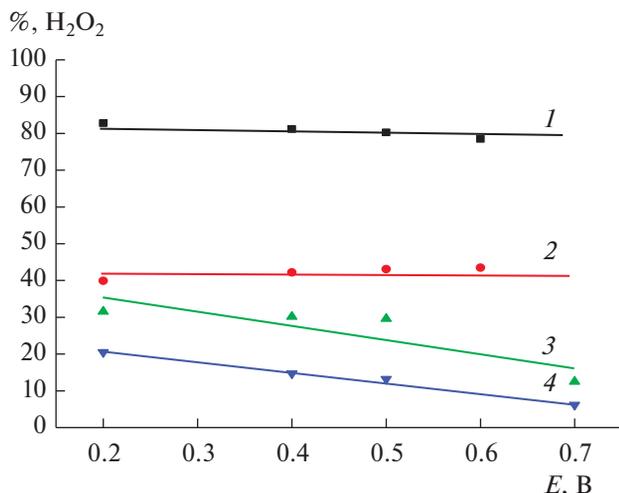
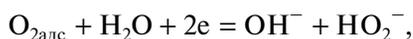


Рис. 7. Зависимость выхода  $\text{HO}_2^-$  от потенциала электрода на: 1 – УНТ/NaOH, 2 – УНТ/NaOH-N, 3 – Pt/УНТ/NaOH, 4 – Pt/УНТ/NaOH-N. 0.1 М КОН, 100 мкг/см<sup>2</sup>.

среде протекает, как правило, по 2-электронному пути и может быть записана как:



включая стадию присоединения первого электрона с образованием  $\text{O}_{2\text{адс}}^-$ . Промежуточным продуктом в щелочных электролитах является супероксид радикал –  $\text{HO}_2^-$ .

Определение количества образующегося пероксида водорода на каталитических системах проводили по формуле:

$$\% \text{HO}_2^- = 100 \times 2I_{\text{кольц}} / (I_{\text{диск}}N + I_{\text{кольц}}),$$

где  $N$  – геометрический параметр диска. На рис. 7 представлены величины количества полученного промежуточного продукта реакции. Как видно, наибольшее количество пероксида водорода образуется на УНТ/NaOH (рис. 7, кривая 1). Допирование азотом обеспечивает значительный вклад в РВК прямого пути реакции, минуя промежуточное образование пероксида водорода. При этом доля образования пероксида водорода на УНТ двух типов практически не зависит от потенциала электрода. На поверхности УНТ, модифицированных платиной, в области потенциалов, близких к стационарному, РВК протекает практически на 100% по 4-электронному пути. При смещении потенциала в сторону менее положительных значений доля реакции с образованием пероксида увеличивается. Это указывает на то, что суммарный ток восстановления кислорода включает ток 2-электронного восстановления  $\text{O}_2$  на поверхности, свободной от активных центров, подобный результат наблюдали в [5]. Доля вклада

2-электронного пути больше на 13% Pt/УНТ/NaOH, что вполне согласуется с 85%-ным выходом  $\text{H}_2\text{O}_2$  на УНТ этого типа (рис. 7, кривая 1).

Таким образом, результаты исследований методом ВДЭК показывают вклад носителя в суммарный ток РВК. Чем выше активность дисперсного носителя, тем меньше пероксида водорода образуется в процессе РВК. В свою очередь, образующийся пероксид водорода, вызывает коррозию материала электрода. Полученные данные показывают, что деградация моноплатиновых катализаторов тем больше, чем больше образуется супероксид-радикалов в процессе РВК. Снижение величины поверхности платины и активности в случае 13% Pt/УНТ/NaOH составляет 35–40%, и, вероятно, значительный вклад в деградацию катализатора вносит образующийся пероксид водорода. Катализатор 18% Pt/УНТ/NaOH + N в меньшей степени деградирует в процессе циклирования потенциала. Снижение величины поверхности платины и активности в кинетической области составляет 30–35%. Следовательно, необходимо дальнейшее повышение активности носителя за счет целенаправленного синтеза наиболее активных в РВК азот- и кислородсодержащих групп, а также за счет увеличения их количества. Это позволит увеличить долю реакции восстановления кислорода, протекающую непосредственно до воды, без промежуточного образования пероксида водорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован ряд материалов, представляющих интерес в качестве активного слоя электрода для катодов ТЭ со щелочным электролитом. УНТ, допированные кислород- и азотсодержащими группами, активны в РВК, и число переносимых электронов на них достигает 3.2.

Наличие на поверхности УНТ активных центров в виде азот- и кислородсодержащих групп обеспечивает равномерное распределение наноразмерных частиц Pt при их нанесении на поверхность. При этом количество нанесенной Pt может быть изменено в зависимости от необходимого содержания платины в катализаторе за счет увеличения числа кислород- и азотсодержащих групп.

Вклад РВК на носителе в суммарную РВК на каталитической системе зависит от потенциала электрода и определяется величиной активности носителя, которая в свою очередь зависит от природы и количества модифицирующих групп. Чем больше карбоксильных и пиридиновых групп, тем выше активность.

Более детальное выяснение роли кислород- и азотсодержащих групп, а также величины поверхности носителя может быть получено при разработке методов селективного синтеза на поверхно-

сти определенного вида групп как кислородсодержащих, так и азотсодержащих на углеродных материалах с различной величиной удельной поверхности. Это является предметом дальнейших исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту РФФИ, БРИКС № 19-53-80033.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликта интересов нет.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Графову О.Ю. за проведение исследований методом РФЭС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasevich, M.R., Sadkovski, A., and Yeager, E. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. V. 7. Kinetics and Mechanism of Electrode Processes / Eds. Conway, B.E., Bockris, J.O.M., and Yeager, E. N.Y., London: Plenum Press, 1983, p. 301.
2. Ramaswamy, N. and Mukerjee, S., Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.*, 2012, p. 1.
3. Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И., Филиновский, В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 247 с. [Tarasevich, M.R., Khrustcheva, E.I., and Philinovskii, V.Yu., *Rotating ring disk electrode* (in Russian), M.: Nauka, 1987. 247 p.]
4. Ma, R., Gaoxin, Lin, Yao, Zhou, Qian, Liu, Tao, Zhang, Guancun, Shan, Minghui, Yang, and Jiacheng, Wang, A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts, *Computational Materials*, 2019, vol. 5, p. 78.
5. Park, J.-W. and Seo, J., Ultrafine TaO<sub>x</sub>/CB Oxygen reduction Electrocatalysts Operating in Both Acidic and Alkaline Media, *Catalysts*, 2022, vol. 12(1), no. 35.
6. Богдановская, В.А., Кольцова, Е.М., Тарасевич, М.Р., Радина, М.В., Жутаева, Г.В., Кузов, А.В., Гаврилова, Н.Н. Активные и стабильные катализаторы для топливных элементов на основе нанотрубок, модифицированных платиной. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 810. [Bogdanovskaya, V.A., Kol'tsova, E.M., Tarasevich, M.R., Radina, M.V., Zhutaeva, G.V., Kuzov, A.V., and Gavrilova, N.N., Highly Active and Stable Catalysts Based on Nanotubes and Modified Platinum for Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 723.]
7. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В. Электрокатализ и pH. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 676. [Tarasevich, M.R. and Korchagin, O.V., Electrocatalysis and pH (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 600.]
8. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., and Wagner, F.T., Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, vol. 56, p. 9.
9. Paulus, U.A., Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A., and Behm, R.J., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 495, p. 134.
10. Богдановская, В.А., Тарасевич, М.Р. Электрохимические процессы на многокомпонентных катодных катализаторах PtM и PtM<sub>1</sub>M<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Cr): влияние состава поверхности на стабильность катализатора и его активность в восстановлении O<sub>2</sub>. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 404. [Bogdanovskaya, V.A. and Tarasevich, M.R., Electrochemical processes on multi-component cathodic catalysts PtM and PtM<sub>1</sub>M<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Cr): the effect of surface composition on the catalyst stability and its activity in O<sub>2</sub> reduction, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 380.]
11. Khan, M.S., Khattak, R., Khan, A., Chen, Q., Nisar, J., and Iqbal, Z., Synthesis and Characterizations of PdNi Carbon Supported Nanomaterials: Studies of Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Alkaline Medium, *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 3440.
12. Volperts, A., Plavniece, A., Kaare, K., Dobeles, G., Zhurins, A., and Kruusenberg, I., Influence of Chemical Activation Temperatures on Nitrogen Doped Carbon Material Structure and Pore Distribution Impact on the Oxygen Reduction Reaction, *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 1460.
13. Zhang, S. and Chen, Q., Enhanced-electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon for the oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2013, vol. 240, p. 60.
14. Podyacheva, O.Y. and Ismagilov, Z.R., Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis, *Catal. Today*, 2015, vol. 249, p. 12.
15. Wang, Y., Song, W., Li, M., and Wu, Z., Oxygen Reduction Reaction Mechanisms on Heteroatom-Doped Single Walled Carbon Nanotube Catalysts: Insights from a Theoretical Study, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. 670.
16. Sang, Y., Fu, A., Li, H., Jintao, Zhang, Zichao, Li, Hongliang, Li, Zhao, X.S., and Peizhi, Guo, Experimental and theoretical studies on the effect of functional groups on carbon nanotubes to its oxygen reduction reaction activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Aspects*, 2016, vol. 506, p.476.
17. Rizzi, P.G., Abdirisak, A., Gennaro, A., Brandiele, R., Durante, C., Zerbetto, M., and Vicentini, N., Probing the correlation between Pt-support interaction and oxygen, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 277, p. 287.
18. Zhang, J., Yuan, Y., Gao, L., Zeng, G., Li, M., and Huang, H., Stabilizing Pt-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Fundamental Understanding and Design Strategies, *Adv. Mater.*, 2021, vol. 33, no. 2006494.
19. Bogdanovskaya, V.A., Vernigor, I.E., Radina, M.V., Andreev, V.N., and Korchagin, O.V., Nanocomposite Cathode Catalysts Containing Platinum Deposited on

- Carbon Nanotubes Modified by O, N, and P Atoms, *Catalysts*, 2021, vol. 11, article no. 335.
20. Bogdanovskaya, V., Vernigor, I., Radina, M., Sobolev, V., Andreev, V., and Nikolskaya, N., Modified Carbon Nanotubes: Surface Properties and Activity in Oxygen Reduction Reaction, *Catalysts*, 2021, vol. 11, article no. 1354.
  21. Богдановская, В.А., Кузов, А.В., Радина, М.В., Филимонов, В.Я., Сударев, Г.М., Осина, М.А. Устойчивость к деградации и активность катализаторов с различным содержанием платины, синтезированных на углеродных нанотрубках. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 1083. [Bogdanovskaya, V.A., Kuzov, A.V., Radina, M.V., Filimonov, V.Ya., Sudarev, G.M., and Osina, M.A., Stability against Degradation and Activity of Catalysts with Different Platinum Load Synthesized at Carbon Nanotubes, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 969.]
  22. Volkovich, Y.M., Sakars, A.V., and Volinsky, A.A., Application of the standard porosimetry method for nanomaterials, *International J. Nanotechnology*, 2005, vol. 2, p. 292.
  23. Youssry, M., Al-Ruwaidhi, M., and Zakeri, M., Physical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for enhanced dispersibility in aqueous medium, *Emergent Mater*, 2020, vol. 3, p. 25.
  24. Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., and Nakamura, J., Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, 2016, vol. 351, p. 361.
  25. Stamatina, S.N., Borghei, M., Dhiman, R., Anderseena, S.M., Ruiz, V., Kauppinen, E., and Skou, E.M., Activity and stability studies of platinized multi-walled carbon nanotubes as fuel cell electrocatalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2015, vol. 162, p. 289.
  26. Запороцков, П.А. Полупроводящие модифицированные структуры на основе углеродных нанотрубок. *Дис. канд. физ.-мат. наук*. Волгоград. гос. ун-т. М.: МИСИС, 2016.
  27. Antolini, E., Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, *J. Materials Sci.*, 2003, vol. 38, no. 14, p. 2995.

УДК 544.654.2

## ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ДИСКОВЫЙ ЭЛЕКТРОД: РОЛЬ СОСТАВА И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРА<sup>1</sup>

© 2022 г. В. М. Волгин<sup>a, b, \*</sup>, Т. Б. Кабанова<sup>b</sup>, В. Н. Андреев<sup>b</sup>, А. Д. Давыдов<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Тулский государственный университет, просп. Ленина, 92, Тула, 300012 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: volgin@tsu.tula.ru

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

Поступила в редакцию 20.02.2022 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 16.03.2022 г.

Проведено теоретическое исследование процессов массопереноса при электроосаждении металла на вращающемся дисковом электроде из раствора, содержащего три сорта ионов (электроактивный катион металла и индифферентный электролит, включающий неэлектроактивные катион и анион). В качестве математической модели использованы приведенные к безразмерному виду уравнения Нернста–Планка в приближении электронейтральности раствора, учитывающие электродиффузионный и конвективный перенос всех сортов ионов. Численное решение математической модели осуществлялось методом конечных объемов с использованием неравномерной сетки. В результате численного решения получены распределения потенциала и концентраций ионов с учетом взаимодействия электрического и гидродинамического полей в растворах с разной концентрацией индифферентного электролита при различных значениях коэффициентов диффузии ионов всех сортов. Получены зависимости предельного тока электроосаждения металла от концентрации индифферентного электролита. При расчетах плотности предельного тока в отсутствие конвекции проведен расчет толщины диффузионного слоя Нернста с учетом эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов при разных концентрациях индифферентного электролита. На нескольких примерах с различным соотношением коэффициентов диффузии аниона и неэлектроактивного катиона электролита сделаны оценки погрешности расчета предельного тока с использованием приближения диффузионного слоя Нернста относительно предельного тока, полученного с учетом конвективного переноса ионов.

**Ключевые слова:** электровосстановление, массоперенос, предельный ток, численное моделирование, вращающийся дисковый электрод, диффузионный слой Нернста

**DOI:** 10.31857/S042485702209016X

### ВВЕДЕНИЕ

Для количественного описания процессов переноса в электрохимических системах необходимо использовать математические модели, учитывающие электродиффузионный и конвективный перенос всех сортов ионов [1–3]. В рамках теории разбавленных электролитов и приближении электронейтральности среды широко применяются уравнения Нернста–Планка:

$$dc_k/dt = -\text{div}(\mathbf{j}_k), \quad \sum_{k=1}^N z_k c_k = 0, \quad (1)$$

где  $c_k, \mathbf{j}_k, z_k$  – концентрация, поток и зарядность ионов  $k$ -го сорта, соответственно;  $t$  – время;  $N$  – количество сортов ионов, присутствующих в растворе.

Потоки ионов, учитывающие электродиффузионный и конвективный механизмы переноса, определяются так:

$$\mathbf{j}_k = -D_k \text{grad}(c_k) - \frac{z_k F D_k c_k}{RT} \text{grad}(\varphi) + c_k \mathbf{v}, \quad (2)$$

где  $D_k$  – коэффициент диффузии ионов  $k$ -го сорта;  $\varphi$  – электрический потенциал в растворе;  $\mathbf{v}$  – гидродинамическая скорость раствора;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура раствора.

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

Конвекция раствора электролита приводит к его интенсивному перемешиванию и обеспечивает достижение высоких плотностей тока. При этом концентрации ионов отличаются от их объемных значений только в непосредственной близости от поверхности электрода (в диффузионном слое), где силы вязкости преобладают над силами инерции. Исходя из этого, Нернстом была предложена модель диффузионного слоя, в котором раствор электролита считается неподвижным [4, 5]. При этом отсутствовал метод расчета толщины диффузионного слоя Нернста, и ее можно было определить только экспериментально для конкретных гидродинамических условий. Использование приближения диффузионного слоя Нернста позволило существенно упростить математическое описание процессов переноса за счет исключения конвективного переноса и возможности использования одномерных моделей изменения концентраций и потенциала в диффузионном слое Нернста.

В 1907 г. Эйкенем было получено аналитическое решение задачи одномерного стационарного электродиффузионного переноса в слое неподвижного раствора с тремя сортами ионов (электроактивный катион, катион и анион индифферентного электролита) и установлена зависимость предельной плотности тока от концентрации индифферентного электролита [6].

Уравнения стационарного электродиффузионного переноса в диффузионном слое Нернста, содержащем  $N$  сортов ионов, из которых  $N_e$  являются электроактивными, могут быть записаны в следующем виде:

$$D_k \left( \frac{dc_k}{dz} + \frac{z_k F c_k}{RT} \frac{d\phi}{dz} \right) = \frac{i_k}{z_k F}, \quad k = 1 \dots N_e, \quad (3)$$

$$\frac{dc_k}{dz} + \frac{z_k F c_k}{RT} \frac{d\phi}{dz} = 0, \quad k = N_e + 1 \dots N, \quad \sum_{k=1}^N z_k c_k = 0,$$

где  $i_k$  – парциальная плотность тока ионов  $k$ -го сорта (условно принято, что катодная плотность тока является положительной);  $z$  – пространственная координата по толщине диффузионного слоя Нернста,  $z = 0$  на поверхности электрода.

Уравнения (3) являются следствием уравнений (1) для одномерного стационарного переноса в неподвижном растворе.

На внешней границе диффузионного слоя Нернста, имеющего толщину  $L$ , значения концентраций всех сортов ионов равны их значениям в объеме раствора электролита, а потенциал в растворе может быть принят равным нулю:

$$c_k(L) = c_{k,b}, \quad \phi(L) = 0. \quad (4)$$

Модель процессов переноса, базирующаяся на концепции диффузионного слоя Нернста (уравнения (3) и (4)), оказалась весьма плодотворной и

получила широкое применение при теоретическом исследовании влияния миграции на процессы ионного переноса и определении предельной плотности тока в различных электрохимических системах [7–14]. В дальнейшем эта модель была использована для получения аналитических решений задач стационарного переноса с учетом кинетики электрохимической реакции [15–17], для исследования процессов переноса в системах с гомогенными химическими реакциями [18], в электромембранных системах [19–21], в проточных пористых электродах [22–24].

Однако приближение диффузионного слоя Нернста не в полной мере учитывает особенности процессов переноса в электрохимических системах, что может привести не только к количественным, но и качественным ошибкам. Отметим только три возможные причины таких ошибок:

(1) постоянство электродиффузионных потоков ионов по всей толщине диффузионного слоя (для электроактивных ионов потоки отличны от нуля, а для неэлектроактивных ионов потоки равны нулю);

(2) независимость распределений концентраций и потенциала от коэффициентов диффузии неэлектроактивных ионов;

(3) одинаковая для всех сортов ионов толщина диффузионного слоя.

При учете конвективного переноса из уравнений Нернста–Планка (1) для одномерного стационарного переноса вытекают следующие интегро-дифференциальные уравнения:

$$D_k \left( \frac{dc_k}{dz} + \frac{z_k F c_k}{RT} \frac{d\phi}{dz} \right) - \int_0^z v_z \frac{dc_k}{dz} dz = \frac{i_k}{z_k F},$$

$$k = 1 \dots N_e,$$

$$D_k \left( \frac{dc_k}{dz} + \frac{z_k F c_k}{RT} \frac{d\phi}{dz} \right) - \int_0^z v_z \frac{dc_k}{dz} dz = 0,$$

$$k = N_e + 1 \dots N,$$

$$\sum_{k=1}^N z_k c_k = 0,$$

где  $v_z$  – нормальная к поверхности электрода составляющая гидродинамической скорости.

Система уравнений (5) отличается от уравнений переноса в неподвижном растворе (3) наличием конвективных членов  $\int_0^z v_z \frac{dc_k}{dz} dz$  и учетом коэффициентов диффузии всех ионов, в том числе неэлектроактивных ионов.

Постоянство электродиффузионных потоков в рамках приближения слоя Нернста является следствием пренебрежения членами, учитывающими конвективный перенос ионов. При наличии конвекции скорость раствора уменьшается

по мере приближения к электроду и становится равной нулю только на его поверхности (во многих случаях нормальная к поверхности электрода составляющая скорости раствора может быть аппроксимирована степенной функцией, например,  $v_z = -az^2$ ). В результате конвективного переноса электромиграционные потоки ионов в диффузионном слое изменяются по толщине диффузионного слоя, соотношение (5): на внешней границе диффузионного слоя диффузионные составляющие потоков равны нулю, а миграционные составляющие отличны от нуля как для электроактивных, так и для неэлектроактивных ионов. При этом соотношения (3) выполняются только на поверхности электрода, в то время как соотношения (5) выполняются как на поверхности электрода, так и во всем диффузионном слое. Граничные условия (4) для уравнений конвективной электродиффузии (5) следует задавать на бесконечности или, по крайней мере, при достаточно больших значениях  $L$ , так чтобы конечные размеры расчетной области не оказывали влияния на распределения концентраций ионов и потенциала.

Как видно из уравнений (5), описывающих перенос неэлектроактивных ионов с учетом конвекции, распределения концентраций ионов и потенциала в диффузионном слое зависят от коэффициентов диффузии всех сортов ионов, что при различных значениях коэффициентов диффузии может приводить к формированию нескольких диффузионных слоев (в общем случае  $N - 1$  диффузионных слоев, так как в силу электронейтральности раствора независимо могут изменяться концентрации только  $N - 1$  ионов). В приближении слоя Нернста вблизи электрода всегда формируется только один стационарный диффузионный слой, так как диффузионная составляющая потоков ионов отлична от нуля по всей толщине этого слоя.

В связи с указанными выше различиями процессов переноса в подвижном и неподвижном растворах возникает проблема: можно ли использовать приближение диффузионного слоя Нернста и определять толщину диффузионного слоя для раствора, содержащего ионы с различными значениями коэффициентов диффузии?

Для решения этой проблемы необходимо знать решение задачи одномерного стационарного переноса с учетом конвекции для раствора, содержащего несколько сортов ионов, которые имеют разные значения коэффициентов диффузии.

Для анализа сформулированной проблемы мы использовали такие модельные условия протекания электрохимических процессов электроосаждения металла, которые позволяют провести детальное сравнение результатов расчетов в рамках диффузионной модели Нернста с результатами

современных численных методов решения задач массопереноса с учетом конвекции.

Наиболее простой и достаточно широко используемой электрохимической системой, в которой обеспечивается равнодоступность поверхности электрода, является вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Поэтому для определенности далее будем рассматривать решение указанных проблем на примере ВДЭ. При этом предполагаем, что условия проведения процесса электроосаждения металла в достаточной степени соответствуют условиям равнодоступности поверхности ВДЭ. Полученные результаты могут быть перенесены на другие типы электрохимических систем с конвективным переносом.

Как известно, аналитическое решение системы уравнений (5) с граничными условиями (4) возможно только для двух случаев. Впервые аналитическое решение задачи об ионном переносе к ВДЭ для **раствора с избытком индифферентного электролита**, когда миграционным переносом электроактивных ионов можно пренебречь, было получено Левичем [1]. Для этого случая поток электроактивных ионов удовлетворяет следующему уравнению:

$$D_1 \frac{dc_1}{dz} - \int_0^z v_z \frac{dc_1}{dz} dz = \frac{i_1^\infty}{z_1 F}, \quad (6)$$

где  $i_1^\infty$  – плотность тока при избытке индифферентного электролита.

Для режима предельного тока, когда концентрация электроактивных ионов на поверхности ВДЭ становится равной нулю, и с учетом того, что толщина диффузионного слоя существенно меньше толщины гидродинамического пограничного слоя, распределение концентрации электроактивного иона вблизи ВДЭ описывается следующим уравнением [1]:

$$c_1(z) = \frac{c_{1,b}}{0.89} \int_0^{2Sc_1^{1/3} z / \delta_0} \exp(-u^3) du, \quad (7)$$

где  $Sc_1 = \nu / D_1$  – число Шмидта, определенное по коэффициенту диффузии электроактивного иона;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора;  $\delta_0 = 3.6\sqrt{\nu/\omega}$  – толщина гидродинамического пограничного слоя;  $\omega$  – угловая скорость вращения ВДЭ.

Из соотношения (7) следует известное уравнение Левича для предельной плотности тока:

$$i_{1,\text{lim}}^\infty = z_1 F D_1 \left. \frac{dc_1}{dz} \right|_{z=0} = \frac{2z_1 F D_1 c_{1,b}}{0.89 \delta_0} Sc_1^{1/3} = 0.62 z_1 F D_1^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{1,b}. \quad (8)$$

Без учета конвекции, т.е. в рамках приближения диффузионного слоя Нернста, из уравнения (6) при  $v_z = 0$  имеем следующее выражение для предельной плотности тока:

$$i_{1,\text{lim}}^{\infty,N} = z_1 F D_1 \left. \frac{dc_1}{dz} \right|_{z=0} = z_1 F D_1 c_{1,b} / L_\infty, \quad (9)$$

где  $L_\infty$  – толщина диффузионного слоя Нернста при избытке индифферентного электролита.

Толщина диффузионного слоя Нернста может быть определена из условия равенства предельных плотностей тока, полученных с учетом (8) и без учета (9) конвекции:

$$L_\infty = \frac{0.89\delta_0}{2Sc_1^{1/3}} = 1.61 D_1^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (10)$$

Для бинарного электролита из системы уравнений (5) могут быть исключены миграционные члены и получено уравнение, совпадающее по форме с уравнением (6):

$$D_{\text{eff}} \frac{dc_1}{dz} - \int_0^z v_z \frac{dc_1}{dz} dz = \frac{i_1^0}{z_1 F (1 - z_1/z_2) D_1} D_{\text{eff}}, \quad (11)$$

где  $D_{\text{eff}} = \frac{(z_1 - z_2) D_1 D_2}{z_1 D_1 - z_2 D_2}$  – эффективный коэффициент диффузии бинарного электролита;  $i_1^0$  – плотность тока в бинарном электролите (концентрация индифферентного электролита равна нулю).

Решение уравнения (11) для бинарного электролита отличается от решения уравнения (7) для раствора с избытком индифферентного электролита только тем, что число Шмидта определяется по эффективному коэффициенту диффузии, а не по коэффициенту диффузии электроактивного иона:

$$c_1(z) = \frac{c_{1,b}}{0.89} \int_0^{2Sc_{\text{eff}}^{1/3} z / \delta_0} \exp(-u^3) du, \quad (12)$$

где  $Sc_{\text{eff}} = v / D_{\text{eff}}$  – число Шмидта, определенное по эффективному коэффициенту диффузии бинарного электролита.

Из соотношений (6) и (11) следует, что предельная плотность тока при избытке индифферентного электролита равна  $i_{1,\text{lim}}^{\infty} = z_1 F D_1 (dc_1/dz)|_{z=0}$ , а в бинарном электролите она определяется как  $i_{1,\text{lim}}^0 = (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 (dc_1/dz)|_{z=0}$ . Другими словами, в выражение для предельной плотности тока в бинарном растворе входит член  $(1 - z_1/z_2)$ , учитывающий влияние миграционного переноса. Используя соотношение (12) для определения значения производной концентрации электроактивного иона на поверхности ВДЭ, получаем сле-

дующее соотношение для предельной плотности тока в бинарном электролите:

$$\begin{aligned} i_{1,\text{lim}}^0 &= (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 \left. \frac{dc_1}{dz} \right|_{z=0} = \\ &= \frac{2z_1 F D_1 c_{1,b}}{0.89\delta_0} (1 - z_1/z_2) Sc_{\text{eff}}^{1/3} = \\ &= (1 - z_1/z_2) \frac{D_1^{1/3}}{D_{\text{eff}}^{1/3}} 0.62 z_1 F D_1^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} c_{1,b} = \\ &= (1 - z_1/z_2) \frac{D_1^{1/3}}{D_{\text{eff}}^{1/3}} i_{1,\text{lim}}^{\infty}. \end{aligned} \quad (13)$$

Без учета конвекции, т.е. в рамках приближения диффузионного слоя Нернста, из уравнения (1) при  $v_z = 0$  имеем следующее выражение для предельной плотности тока:

$$\begin{aligned} i_{1,\text{lim}}^{0,N} &= (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 \left. \frac{dc_1}{dz} \right|_{z=0} = \\ &= (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 c_{1,b} / L_0, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $L_0$  – толщина диффузионного слоя Нернста в бинарном электролите.

Толщина диффузионного слоя Нернста для бинарного раствора  $L_0$ , определяется из условия равенства предельных плотностей тока (13) и (14):

$$L_0 = \frac{0.89\delta_0}{2Sc_{\text{eff}}^{1/3}} = 1.61 D_{\text{eff}}^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} = (D_{\text{eff}}/D_1)^{1/3} L_\infty. \quad (15)$$

Из соотношений (7) и (12) следует, что при одинаковых значениях коэффициентов диффузии ионов, присутствующих в растворе, распределения концентрации электроактивного иона в бинарном растворе и при избытке индифферентного электролита совпадают, и толщины слоев Нернста одинаковы. Однако предельные плотности тока отличаются в  $(1 - z_1/z_2)$  раз из-за миграционного переноса электроактивного иона в бинарном растворе, в то время как при избытке фона миграционный перенос отсутствует.

**При произвольной концентрации индифферентного электролита** аналитическое решение имеется только для раствора с тремя сортами однозарядных ионов (электроактивный и неэлектроактивный катионы, неэлектроактивный анион), имеющих одинаковые значения коэффициентов диффузии. При этих условиях было получено следующее соотношение, устанавливающее зависимость предельной плотности тока от концентрации индифферентного электролита [28]:

$$i_{1,\text{lim}} = 2i_{1,\text{lim}}^{\infty} (M - \sqrt{M(M-1)}), \quad (16)$$

где  $i_{1,\text{lim}}^{\infty} = 0.62 z_1 F D_1^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} c_{1,b}$  – предельная плотность тока при бесконечно большой концентрации индифферентного электролита;  $M = (c_{1,b} + c_{3,b})/c_{1,b}$  –

относительная концентрация индифферентного электролита;  $c_3$  – концентрация неэлектроактивного катиона.

Соотношение (16) по форме совпадает с решением Эйкена для слоя неподвижного электролита [6]:

$$i_{l,\text{lim}}^{\text{N}} = 2i_{l,\text{lim}}^{\infty,\text{N}} \left( M - \sqrt{M(M-1)} \right), \quad (17)$$

в котором предельная плотность тока  $i_{l,\text{lim}}^{\infty,\text{N}} = z_1 F D_1 c_{1,b} / L_\infty$  определяется по толщине диффузионного слоя для электроактивного иона  $L_\infty$  (10).

В соотношениях (16) и (17) член  $M - \sqrt{M(M-1)}$  учитывает влияние миграции на предельную плотность тока при различной концентрации индифферентного электролита: при изменении  $M$  от 1 (бинарный электролит) до бесконечности (избыток индифферентного электролита) значение этого члена изменяется от 1 до 0.5.

Харкацем [29] предложен приближенный метод, позволяющий решать задачу при различных значениях коэффициентов диффузии ионов. При этом предельная плотность тока определяется соотношением (17), но толщина диффузионного слоя определяется по коэффициенту диффузии  $D^*$ , значение которого изменяется при изменении концентрации индифферентного электролита от эффективного коэффициента диффузии бинарного электролита (при нулевой концентрации фона) до коэффициента диффузии электроактивного иона (при избытке индифферентного электролита):

$$D^* = D_{\text{eff}} K + D_1 (1 - K), \quad (18)$$

где  $K = 1/M$  – коэффициент, характеризующий относительную концентрацию индифферентного электролита и изменяющийся от 0 до 1. Назовем  $D^*$  эффективным коэффициентом диффузии раствора с тремя сортами ионов (электроактивный катион, неэлектроактивный катион, анион).

В работе [29] на основании рассмотрения нескольких частных случаев сделано заключение, что использование приближения слоя Нернста, толщина которого  $L$  определяется по значению  $D^*$  (18):

$$L = 1.61(D^*)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} = (D^*/D_1)^{1/3} L_\infty,$$

дает хорошее соответствие с результатами численного решения. В общем случае решение таких задач требует более детального анализа. Кроме того, соотношение (18) не учитывает коэффициент диффузии катиона индифферентного электролита.

В предельных случаях бинарного электролита и избытка индифферентного электролита плотность тока может быть выражена через значение производной концентрации электроактивного

иона на поверхности электрода, как при учете конвективного переноса (уравнения (8), (13)), так и в рамках приближения диффузионного слоя Нернста (уравнения (9), (14)). Это позволяет определять толщину диффузионного слоя Нернста с использованием следующего соотношения (при условии, что концентрация электроактивного иона на поверхности электрода равна нулю):

$$L = \frac{c_{1,b}}{(dc_1/dz)_{z=0}}. \quad (19)$$

Такой способ определения толщины диффузионного слоя Нернста, базирующийся на линейной аппроксимации распределения концентрации, используется в ряде работ [3–6]. Важное достоинство этого способа состоит в том, что он позволяет обеспечить одинаковое значение предельной плотности тока для решений с учетом и без учета конвективного переноса ионов как для бинарного электролита, так и при избытке индифферентного электролита. Однако известно, что даже малые концентрации индифферентного электролита могут приводить к существенным изменениям градиента концентрации электроактивного иона на электроде и лишь небольшим изменениям предельной плотности тока [27]. Это в определенной степени ограничивает возможность использования соотношения (19).

При произвольной концентрации индифферентного электролита уравнения ионного переноса не могут быть сведены к уравнениям конвективной диффузии. При этом миграционный перенос ионов может приводить к существенному изменению распределений концентраций ионов вблизи электрода, а следовательно, и толщины диффузионного слоя. При существенных различиях в значениях коэффициентов диффузии ионов вблизи электрода может формироваться не один, а несколько диффузионных слоев ( $N-1$ , если считать раствор электронейтральным). В то же время если конвективный перенос ионов не учитывается, то в стационарных условиях всегда формируется только один диффузионный слой. Эти различия ставят вопрос о допустимости использования приближения слоя Нернста при рассмотрении процессов ионного переноса в растворах с произвольной концентрацией индифферентного электролита [30].

В общем случае при учете конвекции для определения распределений концентраций и потенциала требуется использовать численные методы. Методы решения задач электродиффузионного переноса с учетом конвекции в многокомпонентных электрохимических системах достаточно хорошо разработаны [25–31]. Однако, систематические исследования влияния транспортных свойств раствора и концентрации индифферентного электролита на процессы переноса и, в частности, на

предельную плотность тока, а также допустимости использования приближения диффузионного слоя Нернста для электрохимических систем с конвективным переносом, не проводились.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию процессов переноса при электровосстановлении катионов металла на вращающемся дисковом электроде из раствора, содержащего три сорта ионов (электроактивный катион металла, неэлектроактивные катион и анион), с целью установления закономерностей влияния состава раствора и ионных коэффициентов диффузии на предельную плотность тока с учетом конвекции и оценки возможности использования приближения диффузионного слоя Нернста.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим трехкомпонентную электрохимическую систему, содержащую электроактивные однозарядные катионы  $M^+$ , неэлектроактивные однозарядные катионы  $C^+$  и анионы  $A^-$ .

Будем считать, что на катоде протекает модельная электрохимическая реакция:



В одномерном приближении уравнения, описывающие процессы переноса вблизи ВДЭ, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_M}{\partial t} &= D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} + \frac{FD_M}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left( c_M \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial c_M}{\partial z}, \\ \frac{\partial c_C}{\partial t} &= D_C \frac{\partial^2 c_C}{\partial z^2} + \frac{FD_C}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left( c_C \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial c_C}{\partial z}, \\ \frac{\partial c_A}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{FD_A}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left( c_A \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial c_A}{\partial z}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $z$  – координата нормальная к поверхности ВДЭ, начало координат расположено на поверхности ВДЭ;  $t$  – время;  $c_k$ ,  $D_k$  – концентрация и коэффициент диффузии ионов  $k$ -го сорта соответственно;  $v_z$  – нормальная к поверхности ВДЭ составляющая гидродинамической скорости;  $k$  – нижний индекс, обозначающий сорт иона ( $M$  для электроактивного катиона,  $A$  для неэлектроактивного аниона,  $C$  для неэлектроактивного катиона).

В рамках приближения электронейтральности раствора выполняется следующее соотношение:

$$c_M + c_C - c_A = 0. \quad (22)$$

Нормальная к поверхности ВДЭ составляющая гидродинамической скорости определяется с использованием следующего соотношения:

$$v_z = -0.51\omega\sqrt{\omega/\nu}z^2, \quad (23)$$

где  $\omega = 2\pi n/60$  – угловая скорость ВДЭ;  $n$  – количество оборотов ВДЭ в минуту;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора.

Граничные условия для системы уравнений (21) могут быть заданы в следующем виде:

– в объеме раствора электролита ( $z = \infty$ )

$$c_M = c_{M,b}, \quad c_A = c_{A,b}, \quad c_C = c_{C,b}, \quad \varphi = 0, \quad (24)$$

где  $b$  – нижний индекс, обозначающий концентрации в объеме раствора электролита:

– на ВДЭ ( $z = 0$ )

$$\begin{aligned} N_M &= -D_M \left( \frac{\partial c_M}{\partial z} + \frac{F}{RT} c_M \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = -\frac{i}{F}, \\ N_C &= -D_C \left( \frac{\partial c_C}{\partial z} + \frac{F}{RT} c_C \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0, \\ N_A &= -D_A \left( \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{F}{RT} c_A \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

где  $i$  – плотность тока электрохимической реакции (19);  $N_k$  – поток ионов  $k$ -го сорта на поверхности ВДЭ.

Кинетику электрохимической реакции (20) будем задавать с использованием уравнения [32]:

$$\begin{aligned} i &= \\ &= -i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - c_{M,0} / c_{M,b} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right], \end{aligned} \quad (26)$$

где  $i_0$ ,  $\alpha$ ,  $\eta = E - E_{eq}$  – плотность тока обмена, коэффициент переноса и перенапряжение электрохимической реакции (20) соответственно;  $E = u - \varphi_0$  и  $E_{eq}$  – потенциал электрода и равновесный потенциал электрода соответственно;  $u$  – приложенный к ВДЭ потенциал;  $\varphi_0$  – потенциал в растворе у поверхности ВДЭ;  $0$  – нижний индекс, обозначающий значения переменных на поверхности ВДЭ.

Для удобства численного решения и анализа результатов примем, что  $E_{eq} = 0$ , и приведем уравнения математической модели к безразмерному виду. При этом в качестве единицы концентрации будем использовать концентрацию электроактивного катиона в растворе  $c_{M,b}$ , в качестве единицы потенциала  $RT/F$ , а в качестве единицы длины будем использовать толщину диффузионного слоя, которая, согласно теории Левича, определяется следующим соотношением:

$$\delta = 1.61 D_M^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (27)$$

В результате перехода к безразмерным переменным будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_M}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 C_M}{\partial Z^2} + \frac{\partial}{\partial Z} \left( C_M \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) + aZ^2 \frac{\partial C_M}{\partial Z}, \\ \frac{\partial C_C}{\partial \tau} &= \bar{D}_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial Z^2} + \bar{D}_C \frac{\partial}{\partial Z} \left( C_C \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) + aZ^2 \frac{\partial C_C}{\partial Z}, \\ \frac{\partial C_A}{\partial \tau} &= \bar{D}_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} - \bar{D}_A \frac{\partial}{\partial Z} \left( C_A \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) + aZ^2 \frac{\partial C_A}{\partial Z}, \\ C_M + C_C - C_A &= 0, \end{aligned} \quad (28)$$

где  $C_k$ ,  $\bar{D}_k$  – безразмерные концентрация и коэффициент диффузии  $k$ -го компонента;  $Z$  – безразмерное расстояние от поверхности ВДЭ;  $\Phi$  – безразмерный потенциал в растворе;  $\tau$  – безразмерное время;  $a = 0.51 \times 1.61^3 = 2.128373$  – константа.

Взаимосвязь между размерными и безразмерными переменными устанавливается с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned} C_k &= \frac{c_k}{c_{M,b}}, \quad Z = \frac{z}{\delta}, \quad \tau = \frac{D_M t}{\delta^2}, \quad \bar{D}_k = \frac{D_k}{D_M}, \quad \Phi = \frac{F\phi}{RT}, \\ V_Z &= \frac{\delta v_z}{D_M} = -0.51 \times 1.61^3 Z^2 = -aZ^2. \end{aligned} \quad (30)$$

Граничные условия (24)–(26) в безразмерном виде примут вид:

– в объеме раствора электролита ( $Z = \infty$ )

$$C_M = 1, \quad C_C = \varepsilon, \quad C_A = 1 + \varepsilon, \quad \Phi = 0, \quad (31)$$

– на ВДЭ ( $Z = 0$ )

$$\begin{aligned} \bar{N}_M &= - \left( \frac{\partial C_M}{\partial Z} + C_M \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) = -I, \\ \bar{N}_C &= - \bar{D}_C \left( \frac{\partial C_C}{\partial Z} + C_C \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) = 0, \\ \bar{N}_A &= - \bar{D}_A \left( \frac{\partial C_A}{\partial Z} - C_A \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) = 0, \end{aligned} \quad (32)$$

$$I = I_0 [-\exp(\alpha H) + C_{M,0} \exp(-(1 - \alpha)H)], \quad (33)$$

где  $\bar{N}_k = N_k / N_{M,dif}$  – безразмерное значение потока  $k$ -го компонента на поверхности ВДЭ;  $N_{M,dif} = D_M c_{M,b} / \delta$  – предельный диффузионный поток катионов металла;  $I = i / i_{M,dif}$  – безразмерная плотность тока электрохимической реакции;  $i_{M,dif} = FN_{M,dif}$  – предельный диффузионный ток катионов металла;  $I_0 = i_0 / i_{M,dif}$  – безразмерная плотность тока обмена электрохимической реакции;  $H = F\eta / (RT)$  – безразмерное перенапряжение;  $U = Fu / (RT)$  – безразмерный приложенный к ВДЭ потенциал;  $\varepsilon = c_{C,b} / c_{M,b}$  – относительная концентрация индифферентного электролита.

В качестве начальных условий будем принимать равномерные распределения концентраций вблизи поверхности ВДЭ, значения которых равны их объемным значениям:

$$C_M(Z, 0) = 1, \quad C_C(Z, 0) = \varepsilon, \quad C_A(Z, 0) = 1 + \varepsilon. \quad (34)$$

В результате решения предлагаемой математической модели могут быть определены распределения концентраций и потенциала, а также получены зависимости плотности тока от приложенного потенциала ВДЭ при различных значениях параметров.

Предлагаемая математическая модель описывает нестационарный конвективный электродиффузионный перенос всех сортов ионов. При исключении конвективных членов  $aZ^2 \partial C_k / \partial Z$  из системы уравнений (28) получаем систему уравнений процессов переноса в неподвижном растворе, т.е. в диффузионном слое Нернста. При исключении из системы уравнений (28) производных по времени получаем систему уравнений, описывающих процессы переноса в стационарных условиях.

### МЕТОД ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

Ввиду нелинейности уравнений переноса, обусловленной миграционными членами, аналитическое решение предлагаемой модели не может быть получено. Численное решение предложенной математической модели осуществлялось методом конечных объемов [33] с использованием неравномерной сетки. Размер расчетной области принимался равным  $Z_{max} = 5$ , что обеспечивало независимость результатов расчета от конечного размера расчетной области. При расчетах использовалась сетка, состоящая из 1000–10000 узлов, шаг которой изменялся в геометрической прогрессии от  $10^{-6}$  (у поверхности ВДЭ) до 0.05 (на внешней границе расчетной области).

Вследствие существенной нелинейности уравнений переноса при решении стационарной задачи обеспечить сходимость итерационного процесса возможно лишь при использовании достаточно хорошего начального приближения распределений концентраций и потенциала, что представляет собой довольно сложную задачу. Для улучшения сходимости итерационного численного решения был использован метод установления, предусматривающий получение стационарного решения в результате численного решения нестационарной задачи до момента окончания переходного процесса и установления стационарных распределений концентраций и потенциала.

Для каждого конечного объема использовались следующие разностные уравнения, обладающие свойством консервативности:

$$C_{k,j}^{n+1} = C_{k,j}^n - \frac{2\Delta\tau}{h_j + h_{j+1}} (\bar{N}_{k,j+}^{n+1} - \bar{N}_{k,j-}^{n+1}),$$

$$\sum_{k=1}^3 z_k C_{k,j}^{n+1} = -\frac{2\Delta\tau}{h_j + h_{j+1}} \sum_{k=1}^3 z_k (\bar{N}_{k,j+}^{n+1} - \bar{N}_{k,j-}^{n+1}) = 0, \quad (35)$$

где  $h_j$  – шаг  $j$ -го элемента сетки,  $\Delta\tau$  – шаг по времени;  $j$  – нижний индекс, обозначающий номер конечного объема;  $n$  – верхний индекс, обозначающий номер шага по времени;  $\bar{N}_{k,j+}^{n+1}$ ,  $\bar{N}_{k,j-}^{n+1}$  – потоки ионов через правую и левую границы  $j$ -го конечного объема, соответственно;  $z_k$  – зарядность ионов  $k$ -го сорта.

В соответствии с уравнениями (31), граничные условия на внешней границе расчетной области ( $Z = 5$ ) задавались в следующем виде:

$$C_{M,J}^{n+1} = 1, \quad C_{C,J}^{n+1} = \varepsilon, \quad C_{A,J}^{n+1} = 1 + \varepsilon, \quad \Phi_J^{n+1} = 0, \quad (36)$$

где  $J$  – номер узла сетки, расположенного на внешней границе расчетной области.

На поверхности ВДЭ использовались следующие уравнения, выражающие граничные условия (32):

$$C_{k,0}^{n+1} = C_{k,0}^n - \frac{2\Delta\tau}{h_1} (\bar{N}_{k,0+}^{n+1} - \bar{N}_{k,0}^{n+1}),$$

$$\sum_{k=1}^3 z_k C_{k,0}^{n+1} = -\frac{2\Delta\tau}{h_1} \sum_{k=1}^3 z_k (\bar{N}_{k,0+}^{n+1} - \bar{N}_{k,0}^{n+1}) = 0. \quad (37)$$

Потоки через границы конечных объемов рассчитывались с использованием следующих соотношений:

$$\bar{N}_{k,j+}^{n+1} = -\bar{D}_k \left( \frac{c_{k,j+1}^{n+1} - c_{k,j}^{n+1}}{h_{j+1}} + z_k \frac{c_{k,j}^{n+1} + c_{k,j+1}^{n+1}}{2} \frac{\Phi_{j+1}^{n+1} - \Phi_j^{n+1}}{h_{j+1}} \right) - aZ_j^2 C_{k,j+1}^{n+1},$$

$$\bar{N}_{k,j-}^{n+1} = -\bar{D}_k \left( \frac{c_{k,j}^{n+1} - c_{k,j-1}^{n+1}}{h_j} + z_k \frac{c_{k,j-1}^{n+1} + c_{k,j}^{n+1}}{2} \frac{\Phi_j^{n+1} - \Phi_{j-1}^{n+1}}{h_j} \right) - aZ_j^2 C_{k,j}^{n+1},$$

$$\bar{N}_{M,0}^{n+1} = -I^{n+1}, \quad \bar{N}_{C,0}^{n+1} = \bar{N}_{A,0}^{n+1} = 0, \quad (38)$$

где  $Z_j = \sum_{m=1}^j h_m$  – расстояние  $j$ -го расчетного узла от поверхности ВДЭ.

Итерационное численное решение нелинейных разностных уравнений осуществлялось методом Ньютона [2] до получения решения с заданной точностью. Детальное описание процедуры

численного решения приведено в предыдущих работах [21, 34, 35].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

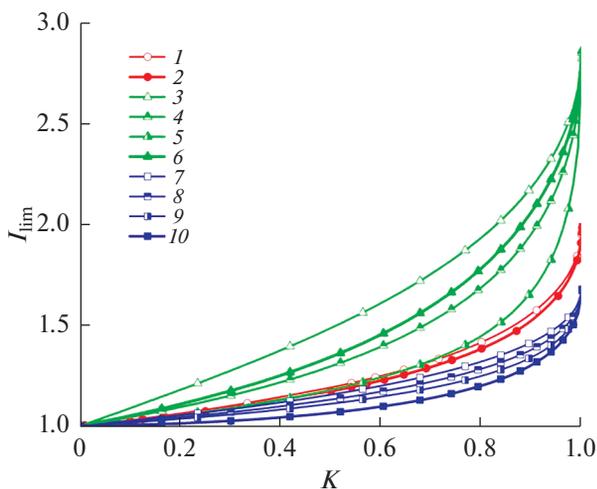
Математическая модель рассматриваемой электрохимической системы, приведенная к безразмерному виду и включающая систему уравнений (28), (29) с граничными условиями (31)–(33) и начальными условиями (34), содержит 5 безразмерных параметров (два коэффициента диффузии  $\bar{D}_A$ ,  $\bar{D}_C$ ; два параметра электрохимической реакции  $I_0$ ,  $\alpha$ ; один параметр состава раствора  $\varepsilon$ ), характеризующих свойства системы, и один параметр  $U$ , характеризующий условия проведения процесса (при достаточном больших значениях этого параметра достигается предельная плотность тока). Для упрощения анализа рассматриваемой системы примем, что  $\alpha = 0.5$  и  $I_0 = 1$ , т. к. нас в первую очередь будет интересовать режим предельного тока, соответствующий уменьшению концентрации электроактивного катиона металла на поверхности ВДЭ до нуля при достаточно больших значениях приложенного потенциала  $U$ .

Таким образом, предельная плотность тока зависит только от трех параметров: коэффициентов диффузии  $\bar{D}_A$ ,  $\bar{D}_C$  и относительной концентрации индифферентного электролита  $\varepsilon$ . Состав раствора может быть задан и с использованием других параметров: посредством отношения суммарной концентрации катионов к концентрации электроактивных катионов  $M = (c_{M,b} + c_{C,b})/c_{M,b} = 1 + \varepsilon$  [6] или отношения концентрации электроактивных катионов к суммарной концентрации катионов  $K = c_{M,b}/(c_{M,b} + c_{C,b}) = 1/M = 1/(1 + \varepsilon)$  [29]. Мы будем использовать разные выражения для относительной концентрации индифферентного электролита ( $M$ ,  $K$  и  $\varepsilon$ ) для удобства сравнения результатов с другими работами.

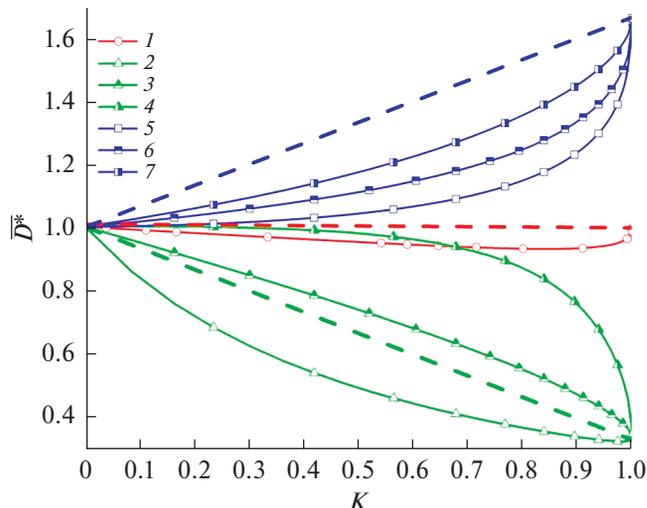
На рис. 1 представлены зависимости предельной плотности тока осаждения металла от параметра  $K$ , характеризующего состав раствора, полученные в результате численного решения при различных значениях коэффициентов диффузии ионов. Кроме того, на этом рисунке представлены приближенные аналитические аппроксимации, предложенные Харкацем в [29]. Для слоя Нернста решение для предельной плотности тока, полученное Эйкенем в безразмерных переменных, имеет вид:

$$I_{\text{lim}} = \frac{2(1 - \sqrt{1 - K})}{K} \frac{1}{\Delta}, \quad (39)$$

где  $\Delta = (\bar{D}^*)^{1/3}$  – безразмерная толщина диффузионного слоя Нернста, зависящая от безразмерно-



**Рис. 1.** Зависимости предельной плотности тока от концентрации индифферентного электролита при различных значениях коэффициентов диффузии ионов: (1, 2)  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$ ; (3–6)  $\bar{D}_A = 0.2$ ; (7–10)  $\bar{D}_A = 5$ ; (3, 7)  $\bar{D}_C = 0.2$ ; (4, 8)  $\bar{D}_C = 1$ ; (5, 9)  $\bar{D}_C = 5$ ; (1, 3–5, 7–9) решение с учетом конвекции; (2, 6, 10) аналитическое решение (39) без учета конвекции в диффузионном слое Нернста, толщина которого определялась с использованием соотношения (40).



**Рис. 2.** Зависимости безразмерного коэффициента диффузии, используемого для определения толщины диффузионного слоя Нернста, от концентрации индифферентного электролита при различных значениях коэффициентов диффузии ионов: (1)  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$ ; (2–4)  $\bar{D}_A = 0.2$ ; (5–7)  $\bar{D}_A = 5$ ; (2, 5)  $\bar{D}_C = 0.2$ ; (3, 6)  $\bar{D}_C = 1$ ; (4, 7)  $\bar{D}_C = 5$ . Пунктирные линии обозначают приближение Харкаца.

го эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов  $\bar{D}^* = D^*/D_M$ .

В работе [29] была предложена линейная аппроксимация для эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов (18), которая в безразмерном виде при принятых значениях параметров может быть представлена так:

$$\bar{D}^* = \bar{D}_{MA} K + 1 - K = 1 + K(\bar{D}_A - 1)/(\bar{D}_A + 1), \quad (40)$$

где  $\bar{D}_{MA} = \bar{D}_{eff} = D_{eff}/D_M = 2\bar{D}_A/(1 + \bar{D}_A)$  – безразмерный эффективный коэффициент диффузии соли МА, в растворе которой проводится электроосаждение металла М.

Из рис. 1 следует, что предельный ток увеличивается с уменьшением относительной концентрации индифферентного электролита (с увеличением  $K$ ) и зависимость эта нелинейная. Наиболее чувствителен предельный ток в области малых концентраций индифферентного электролита (больших  $K$ ). В этом нет качественных различий между результатами расчетов с учетом конвекции и без него. Однако учет конвекции показывает, что величина предельной плотности тока зависит от коэффициентов диффузии ионов всех сортов, а не только от коэффициента диффузии разряжающегося катиона. При этом уменьшение коэффициентов диффузии неэлектроактивных ионов приводит к усилению электрического поля и увеличению предельного тока. Наибольшее влияние на предельную плотность тока оказывает

коэффициент диффузии аниона (рис. 1, кривые 5 и 7).

Для определения плотности предельного тока в отсутствие конвекции рассчитывали толщину диффузионного слоя Нернста с учетом эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов при разных относительных концентрациях индифферентного электролита.

Используя значения предельной плотности тока, полученные в результате численного моделирования процессов переноса с учетом конвекции, с помощью соотношения (39) можно определить безразмерную толщину диффузионного слоя Нернста и безразмерный эффективный коэффициент диффузии раствора с тремя сортами ионов:

$$\bar{D}^* = \Delta^3 = \left[ 2(1 - \sqrt{1 - K}) / (KI_{lim}) \right]^3. \quad (41)$$

На рис. 2 представлены зависимости  $\bar{D}^*$ , рассчитанные на основе результатов численного моделирования и с использованием линейной аппроксимации (40).

Результаты этого рисунка показывают влияние состава раствора с тремя сортами ионов и ионных коэффициентов диффузии на величину коэффициента диффузии, используемого для расчета толщины диффузионного слоя Нернста. Видно, что даже при одинаковых значениях коэффициентов диффузии ионов, эффективный

коэффициент диффузии раствора с тремя сортами ионов отличается от 1 (рис. 2, кривая 1) при конечных концентрациях индифферентного электролита. Очевидно, это должно быть связано с изменением распределений концентраций ионов вблизи ВДЭ в результате взаимодействия электрического и гидродинамического полей в растворах с разной концентрацией индифферентного электролита. При  $\bar{D}_A = 5$  расчетные значения  $\bar{D}^*$  существенно меньше значений, полученных по соотношению (40) (рис. 2, кривые 5–7). Причем при увеличении коэффициента диффузии неэлектроактивного катиона  $\bar{D}_C$  значения  $\bar{D}^*$  увеличиваются, приближаясь к значениям, рассчитанным по соотношению (40). При  $\bar{D}_A = 0.2$  расчетные значения  $\bar{D}^*$  существенно меньше значений, полученных по соотношению (40) только при  $\bar{D}_C = 0.2$  (рис. 2, кривая 2). При увеличении  $\bar{D}_C$  соотношение (40) дает заниженные значения  $\bar{D}^*$  (рис. 2, кривые 3, 4). Из полученных результатов следует, что коэффициент диффузии неэлектроактивного катиона  $\bar{D}_C$ , который не входит в соотношение (40), оказывает заметное влияние на толщину диффузионного слоя Нернста и значение эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов.

При предельной плотности тока и ненулевой концентрации индифферентного электролита граничные условия (32) могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} C_{M,0} = 0, \quad \frac{\partial C_C}{\partial Z} + C_{A,0} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0, \\ \frac{\partial C_A}{\partial Z} - C_{A,0} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0. \end{aligned} \quad (42)$$

При этом предельная плотность тока может быть определена с использованием следующего соотношения:

$$I_{\text{lim}} = (\partial C_M / \partial Z)|_{Z=0}. \quad (43)$$

Из соотношений (42), (43) и условия электронейтральности получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_M}{\partial Z}|_{Z=0} = I_{\text{lim}}, \quad \frac{\partial C_C}{\partial Z}|_{Z=0} = -\frac{I_{\text{lim}}}{2}, \\ \frac{\partial C_A}{\partial Z}|_{Z=0} = \frac{I_{\text{lim}}}{2}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial Z}|_{Z=0} = \frac{I_{\text{lim}}}{2C_{A,0}}. \end{aligned} \quad (44)$$

При наличии индифферентного электролита концентрация неэлектроактивных катионов на поверхности ВДЭ всегда больше, чем в объеме раствора. Поэтому концентрация анионов на поверхности ВДЭ в режиме предельного тока  $C_{A,0} = C_{C,0} > 0$  всегда больше нуля, а следовательно, электрическое поле на поверхности ВДЭ имеет конечное значение. Вследствие этого миграци-

онная составляющая потока электроактивных катионов на поверхности ВДЭ равна нулю.

В бинарном электролите из граничных условий (42) второе уравнение следует исключить. Из оставшихся двух уравнений и условия электронейтральности следуют такие соотношения:

$$\frac{\partial C_M}{\partial Z}|_{Z=0} = \frac{\partial C_A}{\partial Z}|_{Z=0} = \frac{I_{\text{lim}}}{2}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial Z}|_{Z=0} = \infty. \quad (45)$$

В бинарном растворе миграционная составляющая потока электроактивных катионов на поверхности отлична от нуля, так как уменьшение поверхностной концентрации катионов компенсируется увеличением электрического поля.

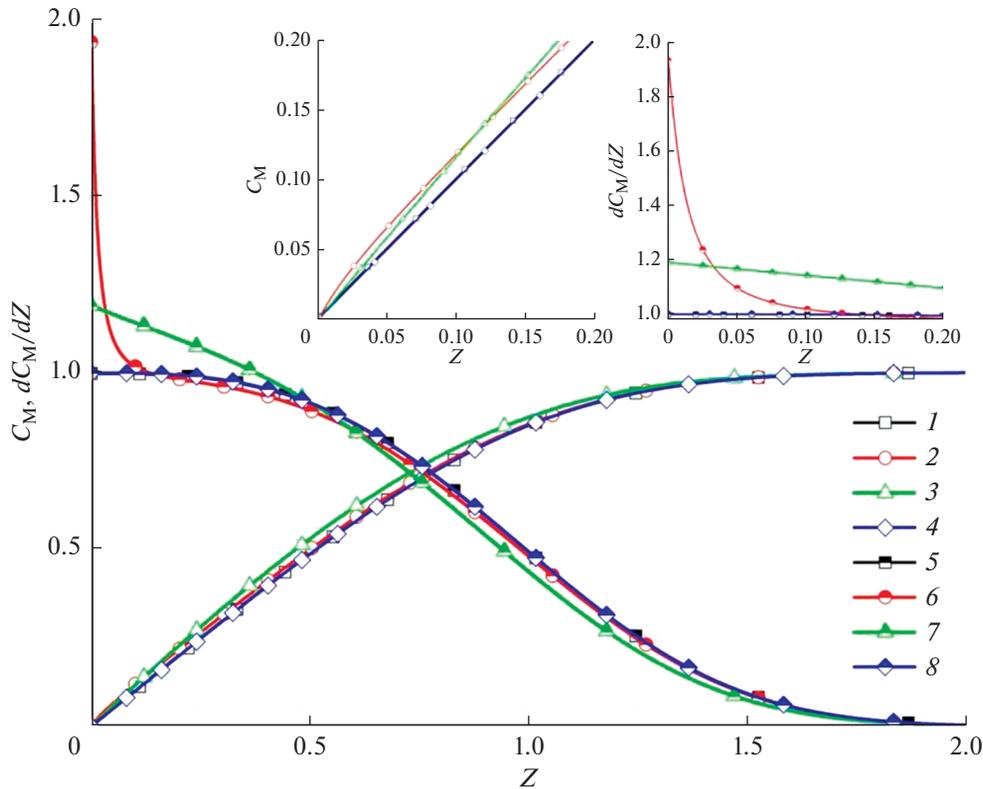
Небольшие добавки индифферентного электролита не приводят к сильным изменениям предельной плотности тока (рис. 1). В связи с этим следует ожидать скачкообразного изменения производной концентрации электроактивного катиона на поверхности ВДЭ при переходе от бинарного раствора к раствору с небольшим количеством индифферентного электролита. Действительно, из соотношений (44), (45) и выражения для предельной плотности тока (39) получаем следующие уравнения для производной  $\partial C_M / \partial Z$  на поверхности ВДЭ для бинарного электролита (46) и электролита с тремя сортами ионов (47):

$$\frac{\partial C_M}{\partial Z}|_{Z=0} = \frac{1}{\Delta}, \quad (46)$$

$$\frac{\partial C_M}{\partial Z}|_{Z=0} = 2(1 - \sqrt{1 - K}) / (K\Delta). \quad (47)$$

Из соотношения (47) следует, что при малых концентрациях индифферентного электролита ( $K \rightarrow 1$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$ ) значение производной  $\partial C_M / \partial Z$  на поверхности ВДЭ равно  $2/\Delta$ , в то время как в бинарном растворе оно имеет в два раза меньшее значение (46). При больших концентрациях индифферентного электролита ( $K \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon \rightarrow \infty$ ) значение производной стремится к предельному значению  $1/\Delta$ . Соотношение (47) свидетельствует о существенно нелинейном распределении концентрации электроактивного катиона вблизи электрода при малых концентрациях индифферентного электролита и невозможности использования безразмерной формы соотношения (19) для определения толщины диффузионного слоя Нернста.

На рис. 3 представлены распределения концентрации электроактивного катиона и её производной вблизи ВДЭ при различной концентрации индифферентного электролита. В работах Ньюмена [25, 26] и Вейна [27] при переходе к безразмерным переменным вместо соотношения (27) было ис-



**Рис. 3.** Распределения концентрации электроактивного катиона (1–4) и ее производной (5–8) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$  и различных значениях концентрации индифферентного электролита: (1, 5)  $\epsilon = 0$  (бинарный электролит); (2, 6)  $\epsilon = 10^{-3}$ ; (3, 7)  $\epsilon = 1$ ; (4, 8)  $\epsilon = 10^3$ .

пользовано другое соотношение, отличающиеся значением численного коэффициента:

$$\delta^* = (3/0.51)^{1/3} D_M^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} = 1.8052 D_M^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (48)$$

Для сравнения полученных в данной работе результатов с результатами, приведенными в работах [25–27], безразмерные расстояния от поверхности ВДЭ следует уменьшить в  $1.61/1.8052 = 0.8919$  раз, а значения безразмерных производных концентраций и потенциала увеличить в  $1.8052/1.61 = 1.1212$  раз. Использование в качестве масштаба при переходе к безразмерным переменным толщины диффузионного слоя (27) позволяет получить более простое выражение для безразмерной плотности тока:

$$I = \left( \frac{\partial C_M}{\partial Z} + C_M \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right) \Big|_{Z=0}, \quad (49)$$

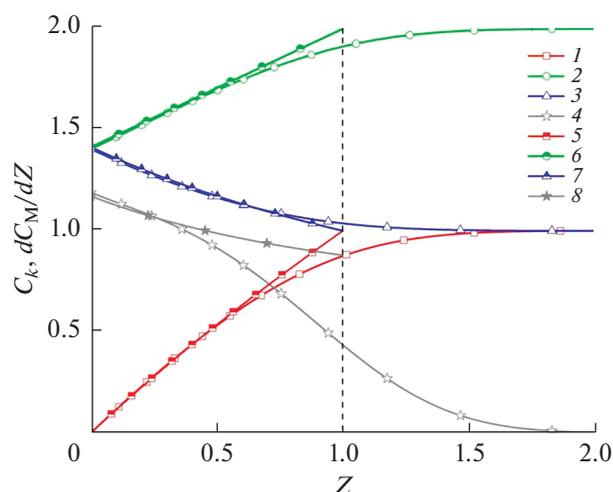
в то время как при использовании безразмерной переменной  $Z = z/\delta^*$  правую часть соотношения (49) необходимо умножить на численный коэффициент:

$$I = 1.1212 \left( \frac{\partial C_M}{\partial Z^*} + C_M \frac{\partial \Phi}{\partial Z^*} \right) \Big|_{Z^*=0}. \quad (50)$$

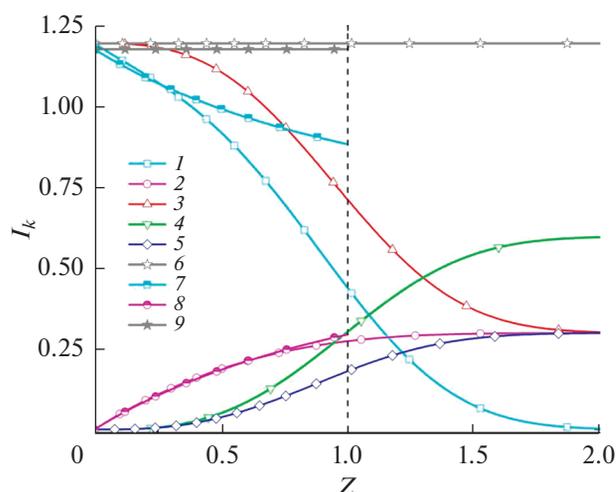
Распределения концентрации электроактивного катиона и ее производной **в бинарном растворе** (рис. 3, кривые 1 и 5) **и при избытке индифферентного электролита** (рис. 3, кривые 4 и 8) практически совпадают и значение производной  $\partial C_M/\partial Z$  на поверхности ВДЭ равно 1. Эти результаты совпадают с приближенным решением в рамках диффузионного слоя Нернста для безразмерной концентрации разряжающихся катионов:

$$C_M = \frac{1}{K} \left[ 1 + (1 - \sqrt{1 - K})(Z/\Delta - 1) - \frac{1 - K}{1 + (1 - \sqrt{1 - K})(Z/\Delta - 1)} \right]. \quad (51)$$

При этом безразмерная толщина диффузионного слоя Нернста равна 1. Таким образом, в предельных случаях бинарного электролита и раствора с избытком индифферентного электролита приближение диффузионного слоя Нернста выполняется с высокой точностью. Однако при конечных концентрациях индифферентного электролита даже при одинаковых значениях коэффициентов диффузии всех сортов ионов производная



**Рис. 4.** Распределения концентраций ионов (1–3, 5–7) и производной концентрации электроактивного катиона (4, 8) и вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$  и  $\varepsilon = 1$ : (1–4) численное решение с учетом конвекции; (5–8) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии (41); (1, 5)  $C_M$ ; (2, 6)  $C_A$ ; (3, 7)  $C_C$ . Вертикальная пунктирная линия обозначает внешнюю границу диффузионного слоя Нернста.



**Рис. 5.** Распределения парциальных плотностей тока ионов (1–5, 7, 8) и плотностей тока (6, 9) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$  и  $\varepsilon = 1$ : (1–6) численное решение с учетом конвекции; (7–9) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 7)  $I_{M,dif}$ ; (2, 8)  $I_{M,mig}$ ; (3)  $I_M$ ; (4)  $I_A$ ; (5)  $I_C$ .

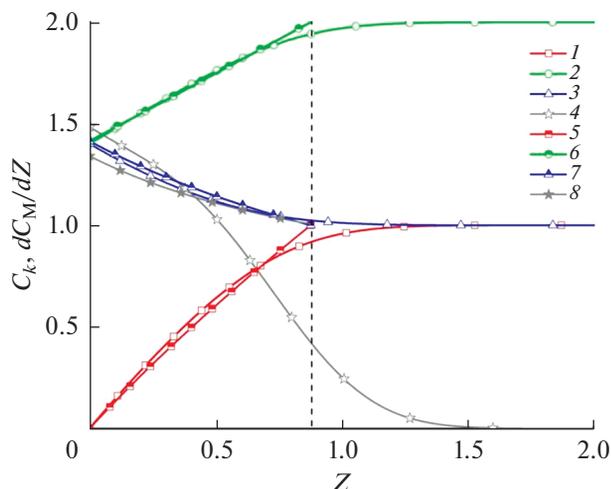
$\partial C_M / \partial Z$  на поверхности ВДЭ может принимать значения существенно большие 1, что свидетельствует о нарушении допущений, используемых в приближении диффузионного слоя Нернста. Так при  $\varepsilon = 10^{-3}$  производная  $\partial C_M / \partial Z$  на поверхности ВДЭ принимает значение, равное 1.94 (рис. 3, кривая 6), что очень хорошо согласуется с соотношением (47). В то же время в бинарном электролите значение  $\partial C_M / \partial Z$  на поверхности ВДЭ равно 1 (рис. 3, кривая 5), что хорошо согласуется с соотношением (46).

Относительная погрешность определения предельной плотности тока, рассчитанной с учетом конвективного переноса и в рамках приближения диффузионного слоя Нернста, зависит от концентрации индифферентного электролита и достигает наибольшего значения при приблизительно равных концентрациях электроактивного и индифферентного электролитов. Поэтому анализ влияния коэффициентов диффузии на распределения концентраций и парциальных плотностей тока проведем на примере раствора с одинаковой концентрацией электроактивного и индифферентного электролитов, т.е. при  $\varepsilon = 1$  ( $K = 0.5$ ).

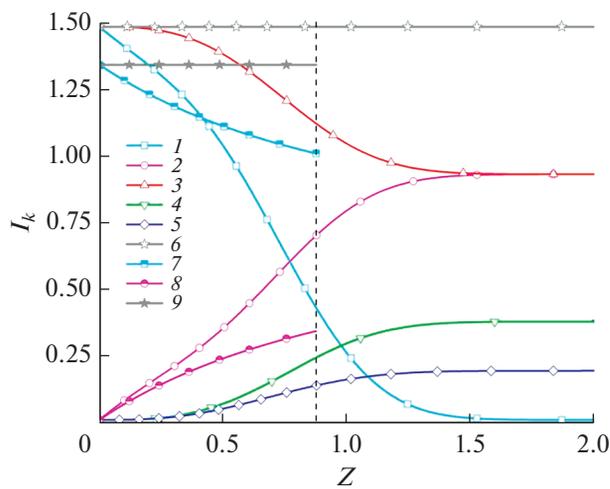
По значению производной концентрации на поверхности электрода (которая при отсутствии миграции пропорциональна току) можно определить толщину диффузионного слоя (см. уравнение (19)).

На рис. 4–13 представлены распределения концентраций ионов, производной концентрации электроактивного катиона (рис. 4, 6, 8, 10 и 12) и парциальных плотностей тока (рис. 5, 7, 9, 11 и 13) при различных значениях коэффициентов диффузии ионов ( $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$  на рис. 4 и 5;  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$  на рис. 6 и 7;  $\bar{D}_A = 0.2$ ,  $\bar{D}_C = 5$  на рис. 8 и 9;  $\bar{D}_A = 5$ ,  $\bar{D}_C = 0.2$  на рис. 10 и 11;  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 5$  на рис. 12 и 13), рассчитанные с учетом и без учета конвективного переноса.

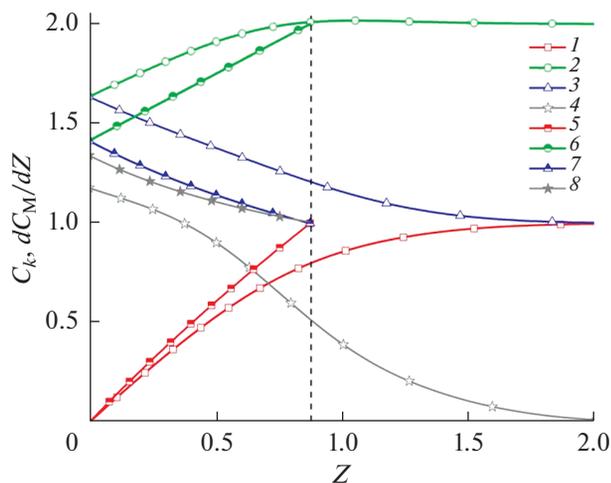
Даже при равенстве коэффициентов диффузии всех сортов ионов распределения концентраций вблизи ВДЭ заметно отклоняются от линейного распределения, положенного в основу приближения диффузионного слоя Нернста. Это отчетливо видно по кривым  $\partial C_M / \partial Z$  (рис. 4, кривые 4, 8). В результате использования приближения диффузионного слоя Нернста получается значение предельного тока, отличающееся от предельного тока, полученного с учетом конвективного переноса ионов (рис. 5, кривые 6 и 9). Различия в значениях коэффициентов диффузии ионов влияют на распределение электрического поля вблизи ВДЭ, а следовательно, на миграционный перенос ионов. Это оказывает влияние не только на распределения концентраций, но и на величину предельного тока. При  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$  погрешность расчета предельного тока с исполь-



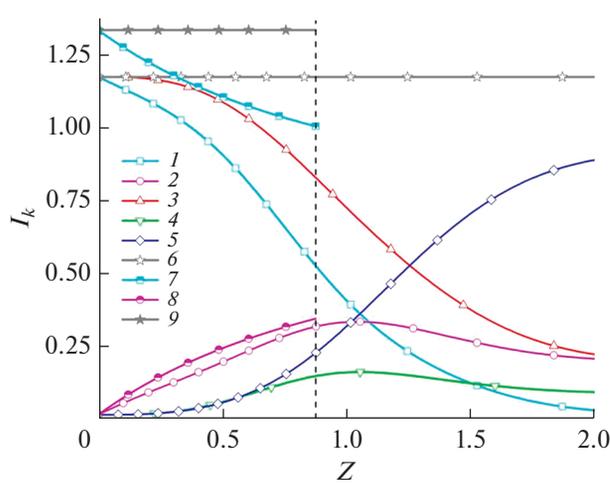
**Рис. 6.** Распределения концентраций ионов (1–3, 5–7) и производной концентрации электроактивного катиона (4, 8) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$  и  $\varepsilon = 1$ : (1–4) численное решение с учетом конвекции; (5–8) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 5)  $C_M$ ; (2, 6)  $C_A$ ; (3, 7)  $C_C$ .



**Рис. 7.** Распределения парциальных плотностей тока ионов (1–5, 7, 8) и плотности тока (6, 9) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$  и  $\varepsilon = 1$ : (1–6) численное решение с учетом конвекции; (7–9) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 7)  $I_{M,dif}$ ; (2, 8)  $I_{M,mig}$ ; (3)  $I_M$ ; (4)  $I_A$ ; (5)  $I_C$ .



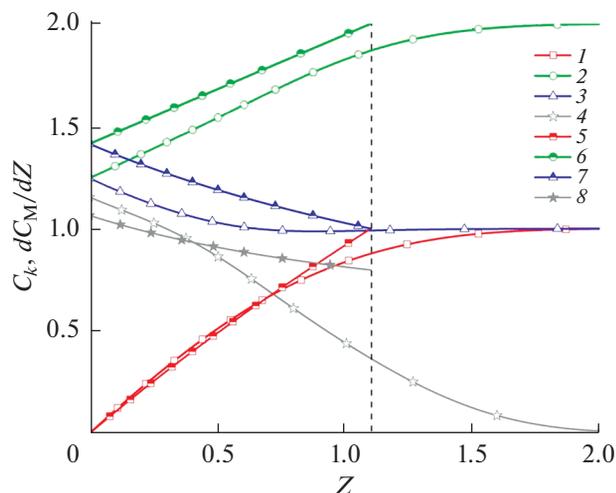
**Рис. 8.** Распределения концентраций ионов (1–3, 5–7) и производной концентрации электроактивного катиона (4, 8) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = 0.2$ ,  $\bar{D}_C = 5$  и  $\varepsilon = 1$ : (1–4) численное решение с учетом конвекции; (5–8) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 5)  $C_M$ ; (2, 6)  $C_A$ ; (3, 7)  $C_C$ .



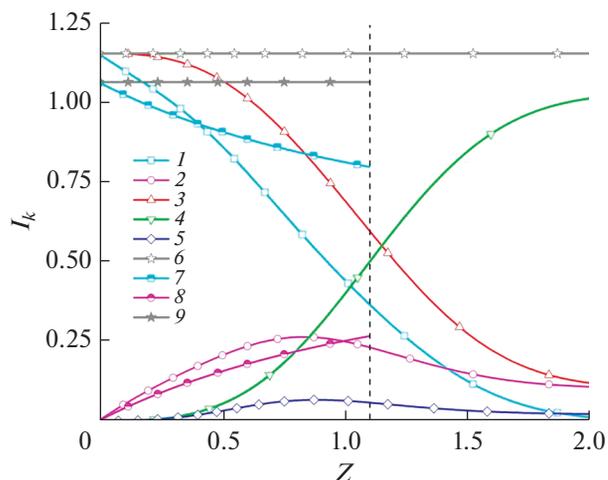
**Рис. 9.** Распределения парциальных плотностей тока ионов (1–5, 7, 8) и плотности тока (6, 9) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = 0.2$ ,  $\bar{D}_C = 5$  и  $\varepsilon = 1$ : (1–6) численное решение с учетом конвекции; (7–9) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 6)  $I_{M,dif}$ ; (2, 8)  $I_{M,mig}$ ; (3)  $I_M$ ; (4)  $I_A$ ; (5)  $I_C$ .

зованием приближения диффузионного слоя Нернста составляет около  $-10\%$  (рис. 6, 7), а при  $\bar{D}_A = 0.2$ ,  $\bar{D}_C = 5$  использование приближения Нернста дает погрешность предельного тока при-

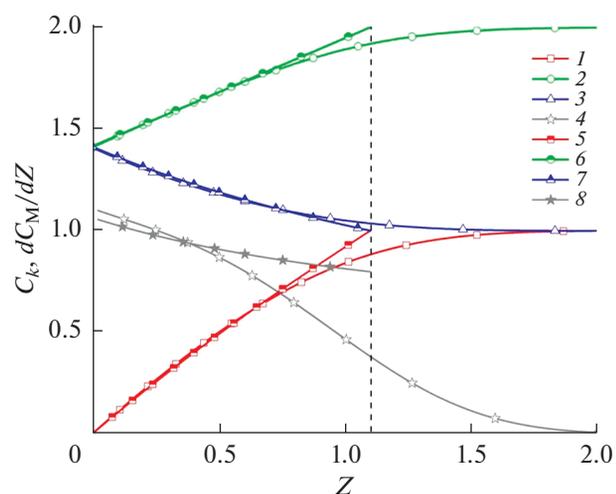
близительно  $+14\%$  (рис. 8, 9). Иными словами, изменение коэффициента диффузии неэлектроактивного катиона от  $\bar{D}_C = 0.2$  до  $\bar{D}_C = 5$  приводит к изменению предельного тока почти на  $25\%$ .



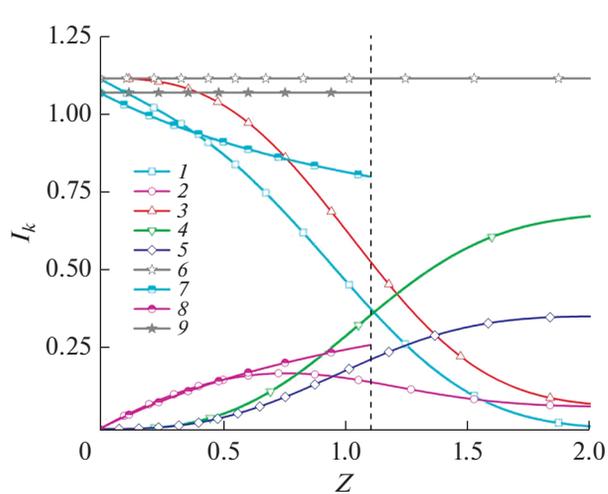
**Рис. 10.** Распределения концентраций ионов (1–3, 5–7) и производной концентрации электроактивного катиона (4, 8) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = 5$ ,  $\bar{D}_C = 0.2$  и  $\epsilon = 1$ : (1–4) численное решение с учетом конвекции; (5–8) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 5)  $C_M$ ; (2, 6)  $C_A$ ; (3, 7)  $C_C$ .



**Рис. 11.** Распределения парциальных плотностей тока ионов (1–5, 7, 8) и плотности тока (6, 9) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = 5$ ,  $\bar{D}_C = 0.2$  и  $\epsilon = 1$ : (1–6) численное решение с учетом конвекции; (7–9) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 6)  $I_{M,dif}$ ; (2, 8)  $I_{M,mig}$ ; (3)  $I_M$ ; (4)  $I_A$ ; (5)  $I_C$ .



**Рис. 12.** Распределения концентраций ионов (1–3, 5–7) и производной концентрации электроактивного катиона (4, 8) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 5$  и  $\epsilon = 1$ : (1–4) численное решение с учетом конвекции; (5–8) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 5)  $C_M$ ; (2, 6)  $C_A$ ; (3, 7)  $C_C$ .



**Рис. 13.** Распределения парциальных плотностей тока ионов (1–5, 7, 8) и плотности тока (6, 9) вблизи ВДЭ при  $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 5$  и  $\epsilon = 1$ : (1–6) численное решение с учетом конвекции; (7–9) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (1, 6)  $I_{M,dif}$ ; (2, 8)  $I_{M,mig}$ ; (3)  $I_M$ ; (4)  $I_A$ ; (5)  $I_C$ .

Однако это не учитывается в модели Нернста, так как поток неэлектроактивного катиона в диффузионном слое Нернста равен нулю и коэффициент диффузии этого катиона не оказывает влияния на распределение электрического поля и концентраций в диффузионном слое.

## ВЫВОДЫ

В результате теоретического анализа массепереноса при электрохимическом осаждении металла на вращающемся дисковом электроде в растворе с тремя сортами ионов (разряжающиеся катионы металла и ионы индифферентного

электролита) получены распределения вблизи ВДЭ ионных концентраций и их производных, парциальных ионных плотностей тока и электрического потенциала. Расчеты выполнены с учетом и без учета конвекции (диффузионная модель Нернста) электролита, при различных концентрациях индифферентного электролита и различных соотношениях ионных коэффициентов диффузии.

Численное решение предложенной математической модели осуществлялось методом конечных объемов с использованием неравномерной сетки. Решение учитывало электродиффузионный и конвективный перенос ионов всех сортов. Для сравнения представлены некоторые результаты аналитических решений в рамках диффузионной модели Нернста.

Показано, что при учете конвекции величина предельной плотности тока зависит от коэффициентов диффузии ионов всех сортов, а не только от коэффициента диффузии разряжающегося катиона. Наибольшее влияние оказывает коэффициент диффузии аниона. Уменьшение коэффициента диффузии неэлектроактивных катионов приводит к усилению электрического поля и увеличению предельного тока.

Для определения плотности предельного тока в отсутствие конвекции проведен расчет толщины диффузионного слоя Нернста с использованием эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов при разных концентрациях индифферентного электролита.

Проведенное численное моделирование с учетом конвекции позволило определить значение эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов и толщину диффузионного слоя Нернста. Определена зависимость эффективного коэффициента диффузии от концентрации индифферентного электролита и показано ее отличие от зависимости, полученной с использованием линейной аппроксимации.

Показано, что в предельных случаях бинарного электролита и раствора с избытком индифферентного электролита приближение диффузионного слоя Нернста выполняется с высокой точностью. При конечных концентрациях индифферентного электролита, даже при одинаковых значениях коэффициентов диффузии всех сортов ионов, нарушаются допущения, используемые в приближении диффузионного слоя Нернста, и при расчетах массопереноса необходимо применять численные методы. Сделаны оценки погрешности расчета предельного тока с использованием приближения диффузионного слоя Нернста относительно предельного тока, полученного с учетом конвективного переноса ионов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959. 700 с. [Levich, V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1962.]
2. Ньюмен, Д. *Электрохимические системы*. М.: Мир, 1977. 464 с. [Newman, J.S., *Electrochemical Systems*, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, 1973.]
3. Ibl, N. and Dossenbach, O., *Convective Mass Transport, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Boston, MA: Springer, 1983, p. 133-237.
4. Nernst, W., Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen, *Z. Phys. Chem.*, 1904, vol. 47, p. 52.
5. Brunner, E., Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen, *Z. Phys. Chem.*, 1904, vol. 47, p. 56.
6. Eucken, A., Über den stationären zustand zwischen polarisierten wasserstoffelektroden, *Z. Phys. Chem.*, 1907, vol. 59, no. 1, p. 72.
7. Aten, A.H.W., Sur l'allure des lignes courant-tension dans l'électrolyse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, vol. 42, no. 4, p. 337.
8. Slendyk, L., Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XXI. — Limiting currents of electrodeposition of metals and of hydrogen, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1931, vol. 3, p. 385.
9. Mac Gillavry, D. and Rideal, E.K., On the theory of limiting currents. I. Polarographic limiting currents, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, vol. 56, no. 10, p. 1013.
10. Mac Gillavry, D., On the theory of limiting currents: II. Limiting currents of cells without and with an indifferent electrolyte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, vol. 56, no. 11, p. 1039.
11. Mac Gillavry, D., On the theory of limiting currents: III. General solutions with excess of one indifferent electrolyte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, vol. 57, no. 1, p. 33.
12. Hsueh, L. and Newman, J., The role of bisulfate ions in ionic migration effects, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.*, 1971, vol. 10, no. 4, p. 615.
13. Hornut, J.M., Valentin, G., and Storck, A., The film model for determining the effect of ionic migration in electrochemical systems, *J. Appl. Electrochem.*, 1985, vol. 15, no. 2, p. 237.
14. Sokirko, A.V., General problem of limiting diffusion-migration currents in a system with ions of three arbitrary charge numbers, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 364, p. 51.
15. Pritzker, M.D., Steady-state multicomponent diffusion and migration to a planar electrode: Part 1. Analytical

- solution for the case of a single reacting species, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1990, vol. 296, p. 1.
16. Sokirko, A.V. and Bark, F.H., Diffusion-migration transport in a system with Butler-Volmer kinetics, an exact solution, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, no. 12, p. 1983.
  17. Bortels, L., Van den Bossche, B., Deconinck, J., Vandeputte, S., and Hubin, A., Analytical solution for the steady-state diffusion and migration involving multiple reaction ions. Application to the identification of Butler-Volmer kinetic parameters for the ferri-/ferrocyanide redox couple, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 429, p. 139.
  18. Hicks, M.T. and Fedkiw, P.S., Effects of supporting electrolyte on the mass-transfer limited current for coupled chemical-electrochemical reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 424, p. 75.
  19. Spiegler, K.S., Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces. *Desalination*, 1971, vol. 9, no. 4, p. 367.
  20. Sizat, P. and Pourcelly, G., Steady-state ion transport through homopolar ion-exchange membranes: an analytical solution of the Nernst-Planck equations for a 1 : 1 electrolyte under the electroneutrality assumption, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 460, p. 53.
  21. Volgin, V.M. and Davydov, A.D., Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 259, p. 110.
  22. Sioda, R.E., Current-potential dependence in the flow electrolysis on a porous electrode, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, vol. 34, p. 399.
  23. Trainham, J.A. and Newman, J., A flow-through porous electrode model: application to metal-ion removal from dilute streams, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, no. 10, p. 1528.
  24. Milshtein, J.D., Tenny, K.M., Barton, J.L., Drake, J., Darling, R.M., and Brushett, F.R., Quantifying mass transfer rates in redox flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 11, p. E3265.
  25. Newman, J., Effect of ionic migration on limiting currents, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.*, 1966, vol. 5, no. 4, p. 525.
  26. Newman, J., The effect of migration in laminar diffusion layers, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1967, vol. 10, no. 7, p. 983.
  27. Wein, O., The effect of migration in laminar diffusion layers, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1988, vol. 53, no. 4, p. 697.
  28. Малев, В.В., Дурдин, Я.В. К зависимости предельного тока на вращающийся дисковый электрод от концентрации постороннего электролита. *Электрохимия*. 1966. Т. 2. С. 1354. [Malev, V.V. and Durdin, Ya.V., Dependence of limiting current on a rotating disk electrode on concentration of indifferent electrolyte, *Elektrokhimiya*, 1966, vol. 2, p. 1354.]
  29. Харкац, Ю.И. К расчету зависимости предельного тока от концентрации индифферентного электролита в задаче с конвективным переносом. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 1132. [Kharkats, Yu.I., Calculation of limiting currents as function of base-electrolyte concentration in situation with convective transport, *Soviet Electrochem.*, 1978, vol. 14, p. 984.]
  30. Volgin, V.M., Kabanova, T.B., and Davydov, A.D., Theoretical analysis of mass transfer during anodic dissolution of tungsten rotating disk electrode in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 336, Art. 135705.
  31. Никоненко, В.В., Лебедев, К.А., Сулейманов, С.С. Влияние конвективного слагаемого в уравнении Нернста-Планка на характеристики переноса ионов через слой раствора или мембраны. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 170. [Nikonenko, V.V., Lebedev, K.A., and Suleimanov, S.S., Influence of the convective term in the Nernst-Planck equation on properties of ion transport through a layer of solution or membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 160.]
  32. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высш. шк., 1975. 416 с. [Damaskin, B.B. and Petrii, O.A., *Introduction to Electrochemical Kinetics* (in Russian), M.: Vyssh. Shkola, 1975.]
  33. Moukalled, F., Mangani, L., and Darwish, M., *The Finite Volume Method In Computational Fluid Dynamics*, Cham: Springer, 2016.
  34. Volgin, V.M. and Davydov, A.D., Numerical simulation of steady state ion transfer to rotating disk electrode: accuracy and computational efficiency, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, p. 171.
  35. Volgin, V.M. and Davydov, A.D., Effect of migration on homogeneous redox electrocatalysis at rotating disk electrode, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 56.

УДК 541.138

## РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КАРБИДА ХРОМА<sup>1</sup>

© 2022 г. Х. К. В. Нгуен<sup>a</sup>, Я. Нэрут<sup>a</sup>, Х. Касук<sup>a</sup>, В. Грозовский<sup>a</sup>, Т. Томберг<sup>a</sup>, И. Талло<sup>a</sup>,  
Р. Палм<sup>a</sup>, М. Коппель<sup>a</sup>, Т. Романн<sup>a</sup>, Р. Хярмас<sup>a</sup>, Я. Арувяли<sup>b</sup>, М. Кюлавиир<sup>b</sup>, Э. Луст<sup>a</sup>. \*

<sup>a</sup>Институт химии Тартуского университета, Тарту, Эстония

<sup>b</sup>Институт экологии и наук о земле Тартуского университета, Тарту, Эстония

\*e-mail: enn.lust@ut.ee

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 04.01.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

Углеродные материалы, полученные из карбида хрома, были синтезированы при различных температурах для использования в качестве возможных носителей катализатора в полимер-электролитных мембранных топливных элементах. Данные физико-химических исследований показали, что используемая температура синтеза существенно влияет на кристаллографическую структуру углерода, включая коэффициент графитизации, а также значения объемов микропор и мезопор. Электрохимические измерения в растворах КОН и HClO<sub>4</sub> выявили емкостные свойства и пригодность изученных углеродных материалов в качестве носителей катализатора.

**Ключевые слова:** реакция восстановления кислорода, носитель катализатора, микро- и мезопористый углерод, углерод на основе карбида хрома

**DOI:** 10.31857/S0424857022090146

### ВВЕДЕНИЕ

Возобновляемые источники энергии составили самую высокую долю в производстве первичной энергии – 29.9% в ЕС-28 в 2017 г. [1]. Полимерные электролитические мембранные топливные элементы (PEMFCs) – это устройства доминирующего типа среди других видов топливных элементов, и в последние годы PEMFCs генерировали наибольшее количество энергии [2]. Однако основными препятствиями, затрудняющими широкое распространение PEMFCs, являются долговечность и цена электроэнергии, вырабатываемой этими топливными элементами (FCs). В данный момент трудности также связаны с совершенствованием будущих катализаторов и их носителей.

Различные формы углеродных материалов, такие как углеродные нанотрубки, сажа, углеродные материалы на основе карбидов, графен, углеродные волокна и т.д., широко применяются в качестве носителей катализаторов для PEMFCs [3–5]. Морфология поверхности углеродов вносит значительный вклад в мощностные характе-

ристики и долговечность разработанных FCs [6–10]. Материалы-носители с оптимальной структурой и пористостью обеспечивают поверхность носителя для хорошей дисперсии металлического катализатора и также оказывают влияние на размер кристаллов металлического катализатора.

Поскольку широко доступный технический углерод имеет много проблем [11], ученые ищут надежный источник углерода с прогнозируемыми долговечными и стабильными свойствами [4]. Микропористая поверхность обычно обеспечивает большее количество активных центров для реакции восстановления кислорода (ORR) и, следовательно, повышает производительность FC [12]. Впрочем, многие мезопористые углероды с большим количеством кислородных функциональных групп на поверхности увеличивают дисперсность катализатора за счет лучшего связывания углеродной поверхности и металлического катализатора [13].

Углеродные материалы, синтезированные из различных карбидов металлов [14–18], так называемые углеродные материалы на основе карбидов (CDC), широко изучались, поскольку можно контролировать их пористость, морфологию и

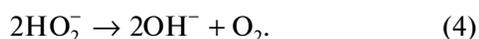
<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

уровень графитизации [19–29]. Температура синтеза и параметры исходного карбида металла оказывают большое влияние на структуру и кристалличность синтезированных углеродных материалов [14–18, 30]. Карбид хрома(II) является хорошим претендентом для получения микро- и мезопористых углеродных материалов [30], поскольку хлорирование этого бинарного карбида приводит к равномерному распределению атомов углерода в решетке и высокому соотношению количества микропор к мезопорам, большой удельной площади поверхности и хорошо развитому объему пор в полученном материале [31]. Таким образом, углеродные материалы на основе карбидов хрома (**Cr-CDCs**), полученные при различных условиях синтеза, по-видимому, являются перспективными материалами как носители катализатора с контролируемым размером пор, высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью, что может способствовать приросту скорости электрохимической окислительно-восстановительной реакции.

Чтобы предсказать характеристики несущих материалов в FCs, работающих на водороде и воздухе, необходимо изучить временную стабильность материала-носителя и кинетику ORR, поскольку это может существенно повлиять на производительность FC [15, 32–35]. В водном электролите ORR может быть либо прямым четырехэлектронным процессом, либо двухэлектронным процессом [36]. ORR в щелочной среде можно описать следующей общей химической реакцией (стандартные значения потенциала приведены по сравнению со стандартным водородным электродом) [36].



Возможен и другой путь:



ORR в кислом растворе может быть описана следующим общим уравнением химической реакции [36]:



или через промежуточную стадию перекиси водорода:



Перекись водорода восстанавливается или разлагается до воды [36]:



Cr-CDCs были синтезированы из Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> при фиксированных температурах хлорирования. Физико-химическая характеристика Cr-CDCs была проведена для получения характеристик пористости, морфологии, стабильности и химического состава. Электрохимическое поведение (ORR, емкостные свойства, стабильность и данные импеданса) Cr-CDCs было исследовано в двух электролитах (раствор 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> и раствор 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH) с использованием методов циклической вольтамперометрии (CV), вращающегося дискового электрода (RDE) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез углеродных материалов, полученных из карбида хрома*

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (99.5% чистота, порошок –325 меш, Sigma-Aldrich) использовался в качестве прекурсора CDC в этом исследовании. Детали синтеза были разработаны и обсуждены ранее Thomberg и др. [30]. Четыре различных образца Cr-CDC были получены при температурах хлорирования 800, 900, 1000 и 1100°C. Однако характеристики полученных материалов несколько отличались по сравнению с исследованием Thomberg и др., вероятно из-за того, что использовалась другая партия карбида [37]. Кроме того, процесс очистки смесью H<sub>2</sub>/Ag (1 : 4) при 800°C проводился на 0.5 ч дольше, чем в предыдущем исследовании [30]. Упрощенное уравнение реакции процесса хлорирования [30]:



Материалы обозначаются как Cr-CDC (температура синтеза).

### *Методы физико-химической характеристики материалов*

Для исследования пористости приготовленного Cr-CDC был использован низкотемпературный (–195.8°C) метод сорбции азота [38] с помощью прибора 3FLEX (Micromeritics, США). Расчет значений удельной площади поверхности S<sub>ВЕТ</sub> был выполнен в соответствии с теорией многоточечной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (**ВЕТ**) [39] в диапазоне относительных давлений от 0.05 до 0.2. Данные о распределении пор по ширине были оценены программным обеспечением SAIEUS [40] (v2.02, Micromeritics, США) с использованием метода, называемого моделью нелокальной теории функционала плотности “Углерод-N2-77, неоднородная поверхность 2D-NLDFT” [41]. Общий объем пор V<sub>tot</sub> определялся количеством адсорбированного газа в точке отно-

сительного давления перед стадией конденсации, которая находится вблизи точки давления насыщения. Для расчета объема микропор  $V_{\text{micro}}$  был использован метод  $t$ -графика [42, 43]. Удельная площадь поверхности  $S_{\text{DFT}}$  и объем пор  $V_{\text{DFT}}$  также были получены из данных распределения ширины пор, рассчитанных с помощью модели 2D-NLDFT. Принимая во внимание, что метод BET является стандартным методом расчета удельной площади поверхности и широко используется для характеристики пористых материалов, нужно учитывать, что ему присущи проблемы с переоценкой удельной площади поверхности микро- и ультра микропор [44]. Таким образом, значения  $S_{\text{DFT}}$  приводятся для сравнения, что дает вероятный диапазон для наиболее реалистичной удельной площади поверхности, доступной для  $N_2$ .

Для измерения дифрактограмм использовался усовершенствованный дифрактометр Bruker D8 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением, пропущенным через Ni-фильтр (параллельный луч шириной 0.6 мм, две щели Соллера под углом  $2.5^\circ$  и детектор LynxEye). Применялся шаг сканирования  $0.01^\circ$  для  $2\theta$  в промежутке от  $10^\circ$  до  $90^\circ$ . Общее время подсчета на каждый шаг составляло 166 с.

Измерения сканирующей электронной микроскопии (SEM) проводились с использованием системы Zeiss EVO MA15 с переменным давлением. Образцы были покрыты слоем платины толщиной 5–10 нм с использованием ионного распылителя Leica EM SCD500, работающего в высоком вакууме. Изображения SEM были получены в режиме обратного рассеяния электронов, и детальная химическая характеристика образцов была проведена с помощью энергодисперсионного детектора рентгеновской спектроскопии Oxford AZTEC-MAX (EDX), подключенного к устройству SEM. Спектры были получены в режиме высокого вакуума с использованием ускоряющего напряжения 20 кэВ и сфокусированного электронного пучка. Измеренные спектры были обработаны программным обеспечением Aztec.

Термогравиметрический анализ (TGA) материалов проводили с помощью прибора NETZSCH STA449F3 с использованием чаши из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Применяемый диапазон температур варьировался от 25 до  $1000^\circ\text{C}$ . Использовалась скорость нагрева  $10 \text{ K мин}^{-1}$  и расход газа был  $50 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ . Масса образца составляла 10 мг. В этих экспериментах использовались азот (99.999%, Linde Gas) и кислород (99.999%, Linde Gas).

Рамановская спектроскопия проводилась с помощью аргонового лазера ( $\lambda = 514 \text{ нм}$ ) и Рамановского спектрометра Renishaw. Спектры возбуждения были получены в различных точках материалов. Все приведенные спектры являются усредненными спектрами наиболее аморфных пятен.

### Электрохимические измерения

**Подготовка электродов.** Стеклоуглеродный дисковый электрод (GCDE), т.е. рабочий электрод носитель ( $d = 5 \text{ см}$ ), был отполирован  $0.05 \text{ мкм}$  суспензией оксида алюминия на водной основе (Buehler Inc., США). Отполированный электрод промывали водой Milli-Q ( $18.2 \text{ Мом см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) до и после обработки ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 30 с.

Навеска углеродного материала составляла  $1 \text{ мг см}^{-2}$ , а отношение иономера к углероду (вес/вес) составляло 0.07, использовался иономер Nafion® 117 (~5%-ный раствор, Sigma-Aldrich). Раствор изопропанола (>99%, Sigma-Aldrich) и воды Milli-Q (1 : 4, по весу) с углеродным материалом и иономером обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвукового рупора (ультразвуковой процессор Vibra-Cell VCX 500 Sonics and Materials, Inc.) в течение 30 с при амплитуде мощности 35%, на ледяной бане. Капля суспензии объемом 7 мкл наносилась на GCDE.

**Электрохимические измерения.** Посуда и платиновые электроды были залиты раствором горячей ( $80^\circ\text{C}$ ) концентрированной серной кислоты (конц. 95–97%, Sigma-Aldrich, ч. д. а., ACS) с добавлением нескольких капель перекиси водорода (конц. 30 мас. %, Perhydrol®, Merck). После этого его промывали деминерализованной и Milli-Q водой.

Электрохимические измерения проводились при температуре  $22^\circ\text{C}$  в трехэлектродной системе. Все углеродные материалы были исследованы в двух растворах электролитов:  $0.1 \text{ моль дм}^{-3} \text{ HClO}_4$ , приготовленных из 70%  $\text{HClO}_4$  (99.999%, повторно дистиллированная, Sigma-Aldrich), и  $0.1 \text{ моль дм}^{-3} \text{ KOH}$ , приготовленного из гранул KOH (полупроводниковый сорт, гранулы, 99.99% на базе рассеянных элементов, Sigma-Aldrich).

В качестве электрода сравнения использовался динамический водородный электрод [45]. Все потенциалы показаны относительно этого электрода, и он обозначен как RHE. Электрод сравнения был подключен к ячейке через капилляр Луггина. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую сетку с высокой площадью поверхности, которая была изолирована от основного измерительного отсека ячейки перемычкой со стеклянной мембраной.

Все электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Нидерланды) и ротатора фирмы PINE Instrument.

Перед электрохимическими измерениями слой катализатора на GCDE был стабилизирован путем его электрохимического циклирования в диапазоне измеряемых потенциалов при 800 об/мин. Циклы подготовки проводились по-

**Таблица 1.** Результаты измерения низкотемпературной сорбции азота для углеродов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs)

Материал/ параметр	$S_{\text{BET}}$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{DFT}}$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{micro}}$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{meso}}$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{micro}}$ , $S_{\text{BET}}$	$V_{\text{tot}}$ , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{DFT}}$ , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{micro}}$ , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{meso}}$ , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
Cr-CDC (800°C)	2287	1632	2233	55	0.98	1.14	1.14	1.14	0
Cr-CDC (900°C)	238	206	42	196	0.18	0.39	0.35	0.02	0.37
Cr-CDC (1000°C)	311	273	78	233	0.25	0.65	0.66	0.03	0.62
Cr-CDC (1100°C)	252	227	77	175	0.30	0.72	0.72	0.03	0.69

Примечание.  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{DFT}}$  – удельная площадь поверхности в соответствии с методом BET и в соответствии с моделью NLDFT,  $S_{\text{micro}}$  – площадь микропор,  $S_{\text{meso}}$  – площадь мезопор,  $V_{\text{tot}}$ ,  $V_{\text{DFT}}$  – общий объем пор, рассчитанный на основе адсорбированного количества вблизи давления насыщения и с использованием модели NLDFT,  $V_{\text{micro}}$  – объем микропор,  $V_{\text{meso}}$  – объем мезопор.

очередно в атмосфере Ar (99.9999%, Linde Gas) и в атмосфере O<sub>2</sub> (99.9999%, Linde Gas) до тех пор, пока поверхность рабочего электрода не была полностью смочена и стабилизирована.

EIS выполнялась при 0.8 В ( $\Delta E = 10 \text{ мВ}_{\text{RMS}}$ ,  $0.1 \leq f \leq 10000 \text{ Гц}$ , 10 точек на декаду). Во время измерений CV и RDE потенциал корректировался с учетом сопротивления электролита, измеренного с помощью EIS.

Испытание на стабильность проводили с Cr-CDC (1000°C) в растворе KOH 0.1 моль дм<sup>-3</sup>. В первый день были проведены измерения CV и RDE. Затем система циклировалась при 5 мВ с<sup>-1</sup> в течение 24 ч (180 циклов) в условиях покоя, в атмосфере Ar, протекающего над раствором. Эта процедура повторялась в течение следующих 6 дней.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химическая характеристика

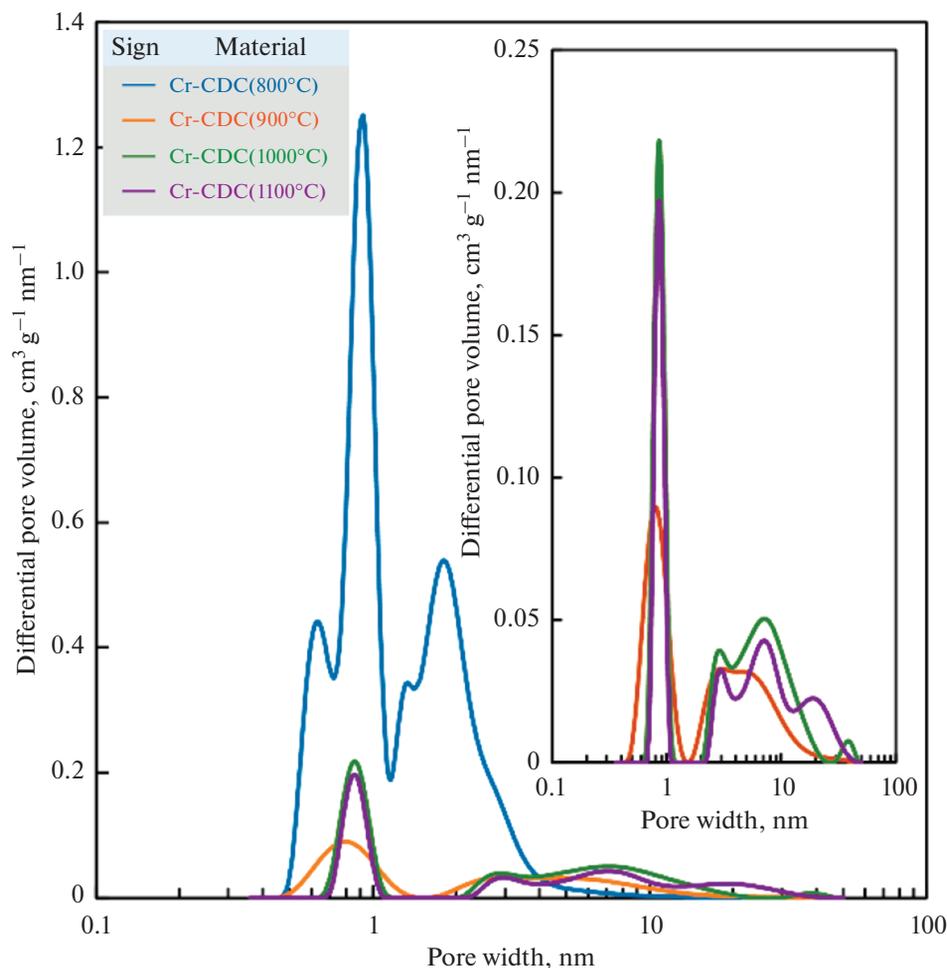
**Измерения низкотемпературной сорбции N<sub>2</sub>.** Результаты измерений низкотемпературной сорбции N<sub>2</sub> приведены в табл. 1 и на рис. 1. Значения удельной площади поверхности и общего объема пор зависят от температуры синтеза материала. Наблюдается огромная разница в удельной площади поверхности, общем объеме пор и данных о распределении пор по размерам при повышении температуры синтеза с 800 до 900°C. Таким образом, материалы можно разделить на две группы: группа по типу микропористого Cr-CDC (800°C) и группа микро- и мезопористого углеродного материала, представленная остальными углеродными материалами. По сравнению с данными предыдущего исследования, где использовался тот же метод синтеза и такие же прекурсоры карбида металла [30], Cr-CDC (800°C) в данной работе имеет в 8.5 раз более высокое значение площади удельной поверхности. Даже если текущее значение  $S_{\text{DFT}}$  синтезированных материалов сравнить с  $S_{\text{BET}}$  Cr-CDC (800°C) в [30], то разница

составит 6 раз. Следует подчеркнуть, что процесс хлорирования карбида (в настоящем исследовании) проводился очень медленно, чтобы обеспечить полноту реакции. Таким образом, было предоставлено достаточно времени для того, чтобы хлориды хрома диффундировали из структуры, и первоначальная структура карбида была сохранена и не разрушена в ходе интенсивного процесса синтеза углеродного материала, проведенного Thomborg и др. [30]. Повышение температуры синтеза Cr-CDC способствовало образованию микро- и мезопористых углеродов (рис. 1).

Размеры микропор для образцов Cr-CDCs распределяются вокруг значения 1 нм (рис. 1). Ширина мезопор для Cr-CDC (800°C) распределяется в диапазоне от 2 до 4 нм, в то время как для других Cr-CDCs ширина мезопор обширно определена в пределах от 2 до 20 нм.

**Дифракция рентгеновских лучей.** Дифрактограмма для прекурсора Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, приведенная на рис. 2, представляет характерные пики карбида хрома [37, 46]. Появление этих острых пиков соответствует орторомбическим структурам решеток Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Полученные Cr-CDC являются аморфными, и дифрактограммы для Cr-CDC, представленные пиками Брэгга, соответствующими плоскостям C(002), C(100/101), C(004) и C(110) при 2θ, наблюдаются примерно под углами 26°, 43°, 54° и 78°. Уровень графитизации немного увеличивается с повышением температуры синтеза, т.е. пик C(002) становится более острым, переходя от Cr-CDC (800°C) к Cr-CDC (1100°C). Вероятно, что большая часть прекурсора Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> прореагировала на стадии синтеза. Существует небольшой неопознанный пик примерно при 22° в случае Cr-CDC (800°C), который может быть обусловлен побочным продуктом синтеза, например, непрореагировавшими фазами CrO(OH) (брацевеллита) или/и оксида хрома(III).

**Рамановская спектроскопия.** По различию стадий графитизации на рис. 3а, как определено Schuepfer и др. [47], Cr-CDC (800°C) может быть классифицирован как углеродный материал



**Рис. 1.** Распределение углеродных материалов (Cr-CDCs), полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), по ширине пор, рассчитанное по данным модели низкотемпературной сорбции азота “Гетерогенная поверхность 2D-NLDFT”.

II стадии (по типу наночастиц). Материалы Cr-CDC (1000°C) и Cr-CDC (1100°C) уже относятся к материалам III стадии (неграфитовым) с узкими D- и G-полосами и присутствующей D'-полосой на 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Можно сказать, что углеродный материал Cr-CDC (900°C) находится между стадиями II и III, поскольку его спектр несколько напоминает спектры для Mo<sub>2</sub>C-CDC (1100°C) [14, 48].

Спектры материалов Cr-CDC (800°C) и Cr-CDC (900°C) были успешно разложены с помощью подхода, предложенного Sadezky и др. [49], который содержит пять функций аппроксимации (рис. 3б). Спектры углеродных материалов, полученные при 1000 и 1100°C, больше не содержали полос расположенных при ~1100 и 1500  $\text{cm}^{-1}$ , и одним из физических объяснений было то, что эти полосы аналогичны D- и G-полосам, но происходят из сильно неупорядоченных областей [50]. Таким образом, спектры Cr-CDC (1000°C) и (1100°C) были разложены на три функции, соот-

ветствующие D-, G- и D'-полосам соответственно (рис. 3в).

Из параметров в табл. 2, которые описывают графитизацию, видно, что Cr-CDC (800°C) является наиболее неупорядоченным материалом. Это особенно заметно по ширине D-полосы, которая значительно шире для Cr-CDC (800°C) по сравнению с другими CDCs. Материалы Cr-CDC (1000°C) и Cr-CDC (1100°C) весьма схожи с точки зрения характеристик графитизации. Уменьшение отношения  $I_D/I_G$  можно интерпретировать как увеличение упорядоченности углеродного материала для этих образцов CDC, поскольку D- и G-полосы там относительно узкие.

Хотя Cr-CDC (1000°C) и Cr-CDC (1100°C) являются умеренно графитными, теоретический минимум ширины G-полосы ~15  $\text{cm}^{-1}$ , характерный для высокоориентированного пиролитического графита, не был достигнут [51, 52].

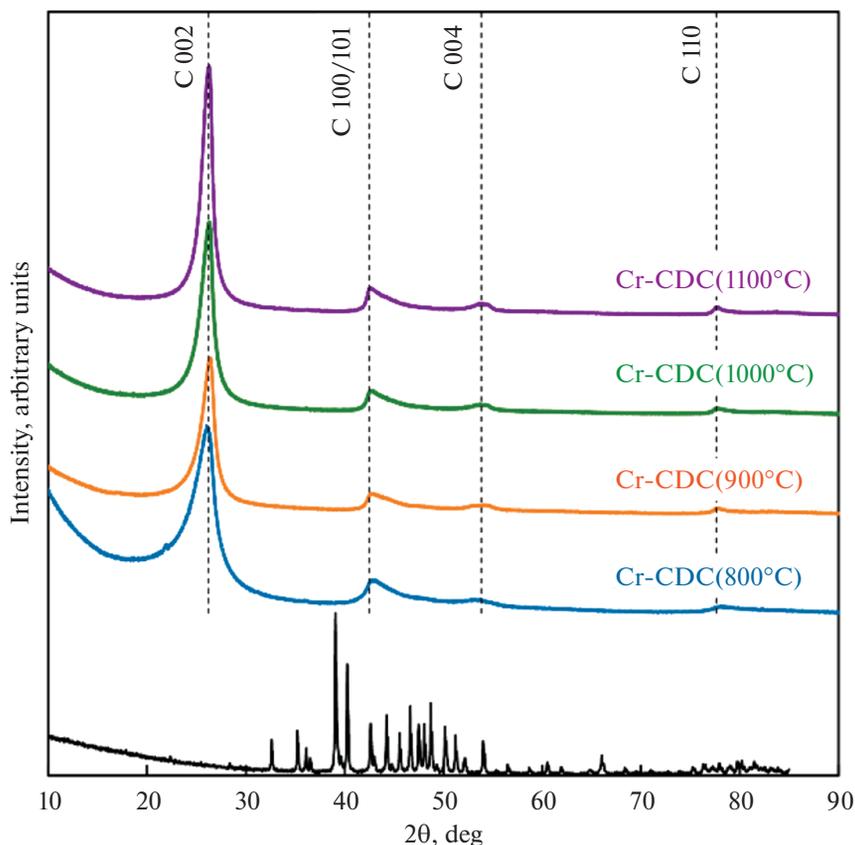


Рис. 2. Дифрактограмма прекурсора  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs).

**Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.** Изображения SEM на рис. 4 свидетельствуют о том, что макроскопические и мезоскопические структуры углеродного материала были сохранены. Морфология полученных Cr-CDC не зависит от температуры синтеза. Изображения SEM для всех материалов показывают наличие крупных частиц углерода (площадью примерно  $100 \text{ мкм}^2$ ), а также мелких частиц углерода (площадью менее  $1 \text{ мкм}^2$ ).

Результаты EDX показывают ничтожные количества хрома, кремния и хлора во всех Cr-CDCs. Cr-CDC ( $800^\circ\text{C}$ ) содержит даже несколько

процентов кислорода. Впрочем, некоторое количество кислорода, скорее всего, присутствует и в других углеродах. Этот качественный анализ согласуется с результатами рентгеновского анализа. Присутствие кислорода в материале Cr-CDC ( $800^\circ\text{C}$ ) наиболее очевидно, поскольку удельная площадь поверхности этого материала намного выше, и структура может содержать больше дефектов, что облегчает модификацию поверхности (хемосорбцию кислорода) атмосферным кислородом. Присутствие некоторого количества кремния во всех материалах может быть вызвано стационарным реактором с кварцевым слоем, используемым для синтеза углеродного материала [30].

**Таблица 2.** Параметры, выведенные из рамановских спектров для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDC)

$T_{\text{syn}}, ^\circ\text{C}$	$I_D/I_G$	$FWHM_D, \text{см}^{-1}$	$FWHM_G, \text{см}^{-1}$	$S_{\Sigma D}/S_{\Sigma G}$	$S_{\Sigma D}/S_{\Sigma G+D'}$
800	0.93	125.4	59.3	1.90	1.51
900	0.44	64.8	41.8	0.76	0.71
1000	0.16	52.2	26.7	0.33	0.30
1100	0.10	47.6	23.7	0.20	0.20

Примечание.  $T_{\text{syn}}$  – температура синтеза Cr-CDC,  $S_{\Sigma D}$ ,  $S_{\Sigma G}$ ,  $S_{\Sigma G+D'}$  – относительная площадь рамановских пиков,  $FWHM_D$ ,  $FWHM_G$  – полумаксимум полной ширины рамановских пиков,  $I_D$ ,  $I_G$  – интенсивность сигнала рамановских пиков.

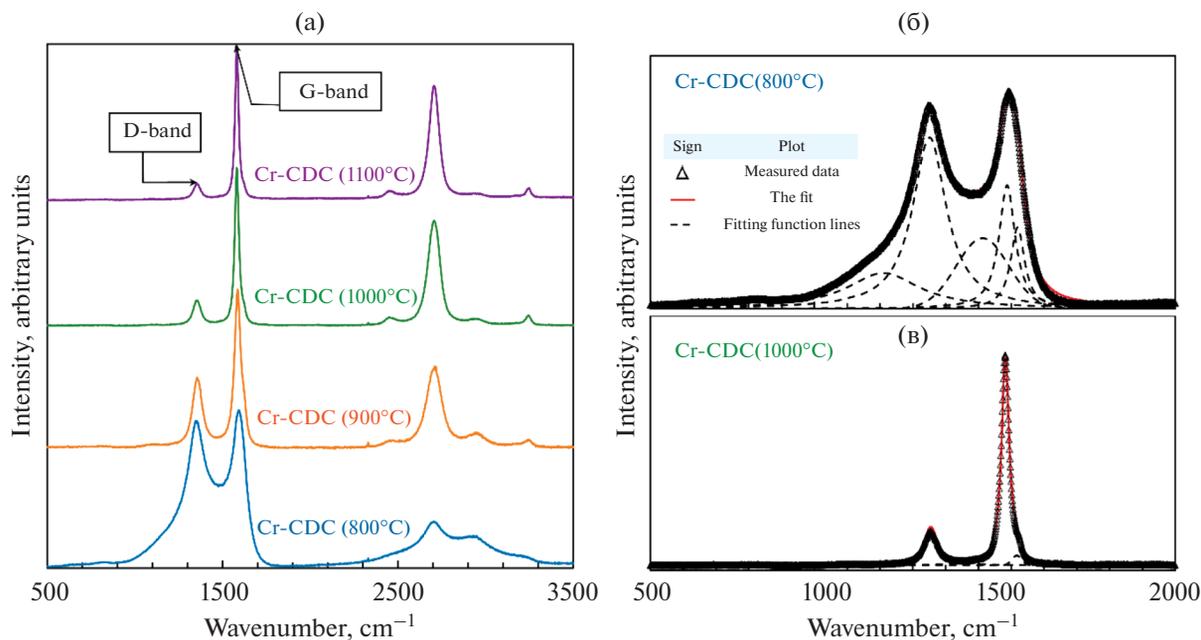


Рис. 3. Рамановские спектры углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs) (а). Деконволюция спектров Cr-CDC (800°C) (б) и Cr-CDC (1000°C) (в).

**Термогравиметрия.** Результаты TGA приведены на рис. 5. Все образцы содержат очень небольшое количество воды (около 0.3 мас. %), которая испаряется при температурах вплоть до 100°C. После этого термогравиметрические кривые не изменяются до тех пор, пока температура не достигнет 400°C. Двухступенчатый процесс окисления происходит в диапазоне от 400 до 650°C, что отображается двумя хорошо выраженными пиками на дифференциальных термогравиметрических кривых. Первый процесс, который начинается примерно при 470°C, — это окисление аморфных углеродных структур [53]. Второй пик, наблюдаемый примерно при 530°C, является результатом окисления более графитизированных областей углеродного материала [53]. Эти выводы подтверждаются результатами в дефрактограммах и в рамановской спектроскопии (рис. 2 и 3). Существует некоторая остаточная масса, которая может состоять из следового количества соединений кварца и хрома, в основном наблюдаемых у Cr-CDC (800°C). Количество остаточных соединений меньше для материалов, синтезированных при более высокой температуре, поскольку реакция хлорирования протекает быстрее и полнее. Количество кварца также можно было бы уменьшить, так как время хлорирования материалов, синтезированных при более высоких температу-

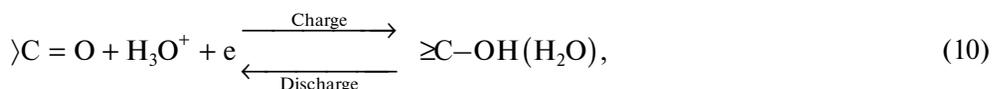
рах, было короче. Наблюдаемое количество загрязняющих веществ согласуется с результатами EDX (рис. 4).

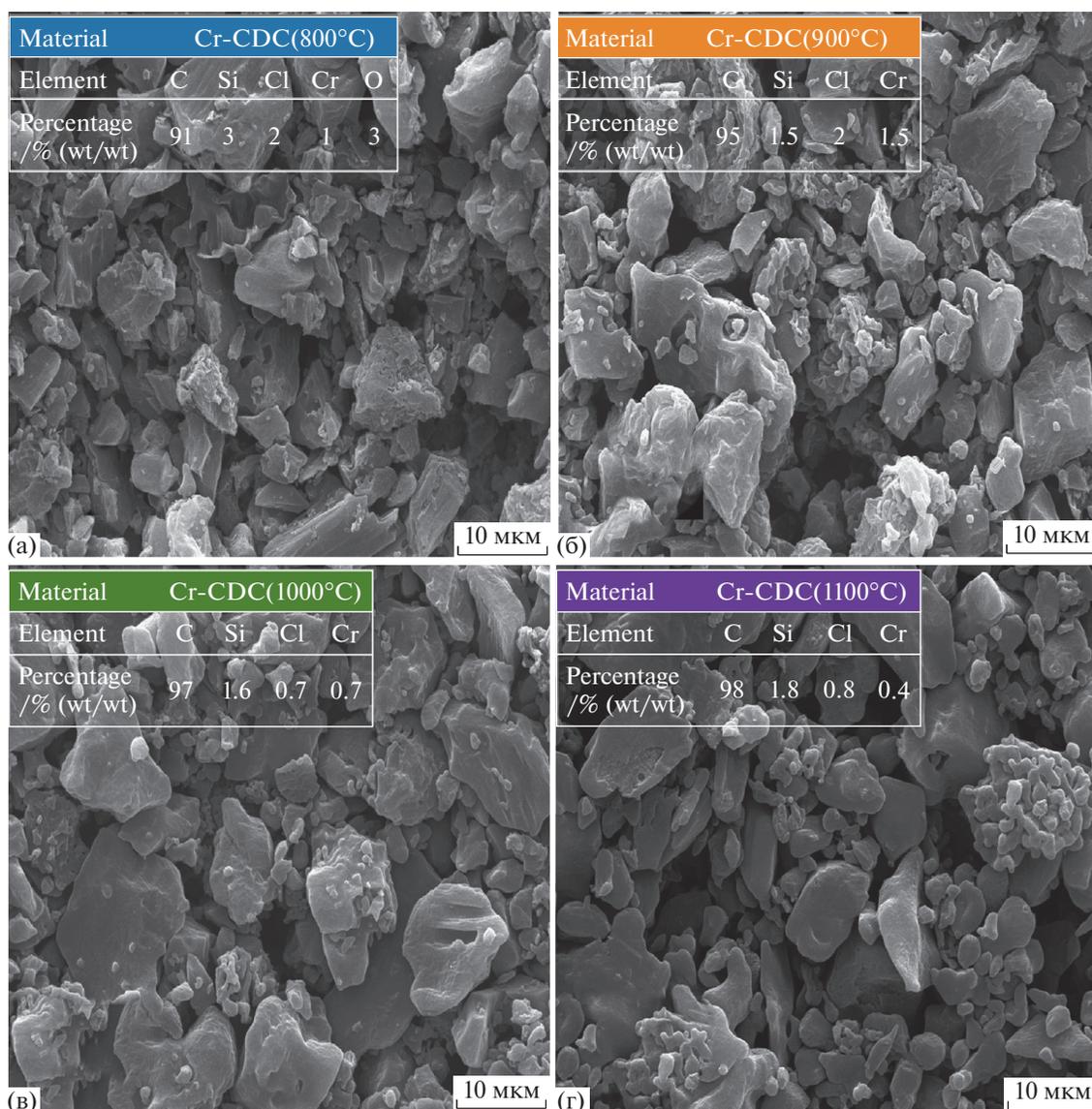
*Результаты электрохимических измерений*

**Циклическая вольтамперометрия.** Гравиметрические емкости ( $C$ ,  $\Phi$  г<sup>-1</sup>), приведенные на рис. 6, были рассчитаны как  $C = I/(mv)$ , где  $m$  (г) — масса слоя материала (без Nafion),  $I$  (А) — измеренный ток, а  $v$  (В с<sup>-1</sup>) — скорость развертки потенциала.

Кривые гравиметрической емкости, измеренные в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, имеют искаженную форму, т.е.  $C$ ,  $E$ -кривые не являются прямоугольными. Поверхности электродов CDCs в кислой и щелочной среде начали окисляться при потенциалах более положительных, чем 0.9 В. Соответственно, плотность тока начинает увеличиваться при этих потенциалах. Окисление поверхности происходит очень медленно, и оно более выражено для наиболее аморфного Cr-CDC (800°C), который также имеет наибольшую удельную площадь поверхности.

В кислой среде происходит восстановление поверхностных >C=O-групп, и пики на  $C$ ,  $E$ -кривых можно увидеть в области потенциалов от 0.55 до 0.6 В [54]:



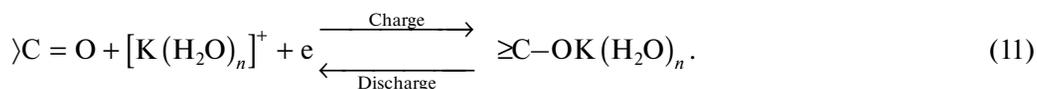


**Рис. 4.** Изображения со сканирующего электронного микроскопа и состав, полученный из данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs).

принимая во внимание, что  $\text{>C=O}$  может быть функциональная группа карбонильного или хинонового типа.

В растворе  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  КОН кривые зарядки/разрядки материалов CDC имеют искажен-

ную прямоугольную форму [55]. Лимитирующее поведение медленной адсорбции обусловлено слабой специфической адсорбцией и образованием поверхностного комплекса [55, 56].



Поскольку электрохимическая емкость углеродного материала зависит от специфической адсорбции ионов  $\text{K}^+$  или от накопленных зарядов в двойном электрическом слое (EDL), а также от

псевдоемкостной реакции, модифицированные углеродные материалы могут достигать более высокой удельной емкости за счет псевдоемкостных эффектов [57]. Гравиметрическая емкость Cr-

CDC ( $800^{\circ}\text{C}$ ) в области EDL при  $0.8\text{ В}$  в 4–5 раз выше ( $53$  и  $35\text{ Ф г}^{-1}$  в  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ HClO}_4$  и  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ KOH}$ , соответственно). Эти высокие значения можно объяснить гораздо более высокой удельной площадью поверхности и более выраженными псевдоемкостными эффектами по сравнению с Cr-CDC, синтезированными при более высоких температурах. В области потенциала нулевого заряда  $S, E$ -кривые, измеренные в растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ HClO}_4$ , имеют более высокие значения емкости, чем в щелочных средах. По сравнению с измерениями в растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ HClO}_4$ , более низкие значения емкости в щелочных средах связаны с блокировкой поверхности из-за специфической адсорбции ионов  $\text{K}^+$  на электродах Cr-CDC.

Следует отметить, что было невозможно полностью смочить все поры в углеродном материале без выполнения циклов кондиционирования CV, достигая значительных отрицательных потенциалов, где происходило выделение водорода. Из-за этого циклы кондиционирования для всех материалов были расширены до области выделения водорода. После надлежащей подготовки значения емкости увеличились примерно в 2–3 раза. Выделение водорода в растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ HClO}_4$  было наиболее выраженным для Cr-CDC ( $800^{\circ}\text{C}$ ), и наблюдалось уже при потенциалах меньших чем  $0\text{ В}$  (рис. 6а). Для менее активных материалов выделение водорода начиналось при более отрицательных потенциалах ( $E < -0.2\text{ В}$ ). Электрохимическая активность Cr-CDC в отношении выделения водорода, как правило, была выше в щелочной среде, чем в кислой (рис. 6а).

Электрод с нанесенным материалом Cr-CDC ( $800^{\circ}\text{C}$ ) был выбран для демонстрации зависимости значений емкости от скорости развертки потенциала (рис. 6б). В растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ HClO}_4$ , насыщенном аргоном, анодный пик смещается в сторону менее положительных потенциалов по мере увеличения скорости развертки потенциала. Однако значения емкости в области потенциала нулевого заряда не зависят от скорости развертки потенциала. Такое же явление наблюдается в растворах  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ KOH}$ , насыщенных аргоном. Значения емкости при катодной поляризации в щелочных средах более похожи на те, как при анодной поляризации, поскольку данные эксперименты проводятся при менее отрицательных потенциалах. Это явление указывает на влияние состояния поверхности электрода (морфологии) на адсорбцию/десорбцию реагентов при более высоких скоростях развертки потенциала.

Влияние поверхности электрода и реагентов более наглядно показано на вставках на рис. 6б. Зависимость (анодного и катодного) удельных токов от скорости развертки потенциала в обеих

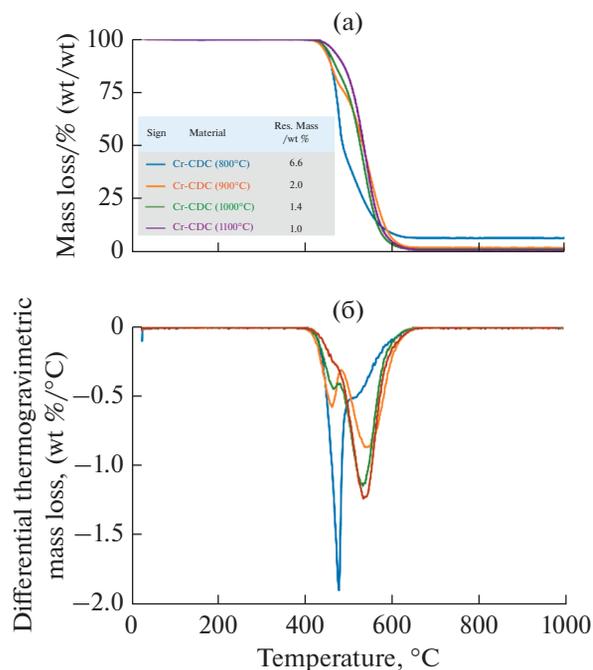
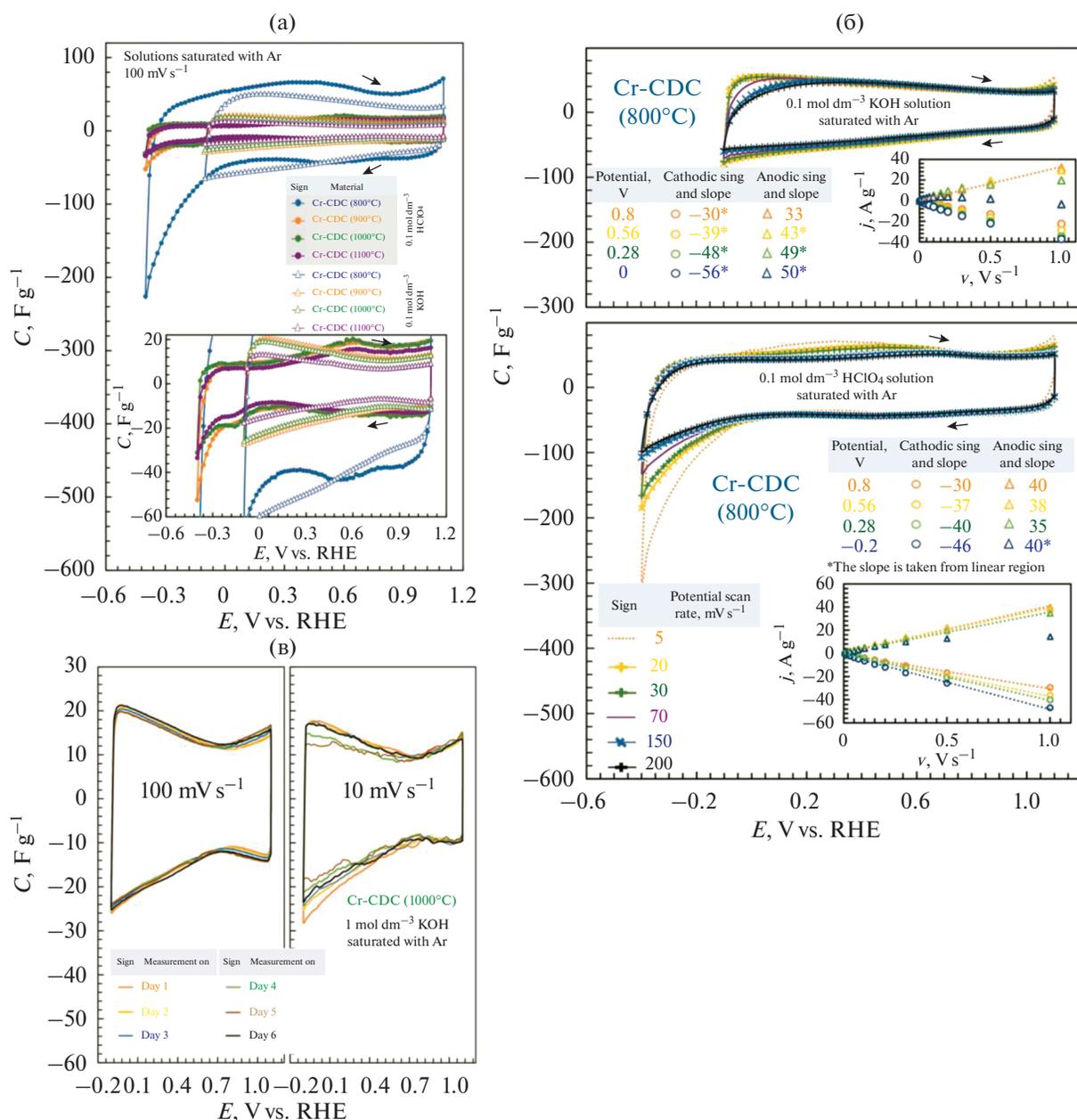


Рис. 5. Результаты термогравиметрического анализа, отображенные в виде графика зависимости потери массы от температуры (а), и графика зависимости дифференциальной термогравиметрической потери массы от температуры (б) для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs).

средах линейна при низких скоростях развертки потенциала ( $\leq 150\text{ мВ с}^{-1}$ ) и начинает отклоняться при более высоких скоростях развертки потенциала ( $\geq 200\text{ мВ с}^{-1}$ ). Наклон графика  $j, v$  при фиксированных применяемых удельных потенциалах подтверждает идею процессов, лимитированных стадией адсорбции/десорбции на поверхности электрода. В растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ KOH}$  значения наклона для анодной и катодной поляризационной кривой при используемом значении потенциала одинаковы. Однако в растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ HClO}_4$  значения наклона более различны. Это указывает на разницу в специфическом поведении адсорбции/десорбции реагентов двух растворов электролитов.

Для испытания на стабильность углеродный материал Cr-CDC ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) исследовали в растворе  $0.1\text{ моль дм}^{-3}\text{ KOH}$ . Данные на рис. 6в показывают, что плотности тока не зависят от применяемого числа циклов, а кривые CV при скорости развертки потенциала  $100\text{ мВ с}^{-1}$  остаются неизменными в течение 6-дневного цикла. Это указывает на отсутствие разрушения и отсутствие потери носителя катализатора с поверхности электрода в течение 6-дневного эксперимента. На рис. 6в кривые CV при скорости развертки потенциала  $10\text{ мВ с}^{-1}$  изменяются очень незначительно в области менее положительных потенциалов ( $E < 0.7\text{ В}$ )



**Рис. 6.** Гравиметрические емкости для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), рассчитанные по результатам циклической вольтамперометрии в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, насыщенных аргонном, при скорости развертки потенциала 100 мВ с<sup>-1</sup> (а), с увеличением на вставку. Зависимость емкости от скорости развертки потенциала продемонстрирована для Cr-CDC (800°C) в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> (б). Вставки показывают зависимость удельного тока от скорости развертки потенциала при различных потенциалах. Результаты испытаний на стабильность Cr-CDC (1000°C) в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH показаны на рисунке (в), на котором показана гравиметрическая емкость в течение 6 дней при скоростях развертки потенциала 100 и 10 мВ с<sup>-1</sup>.

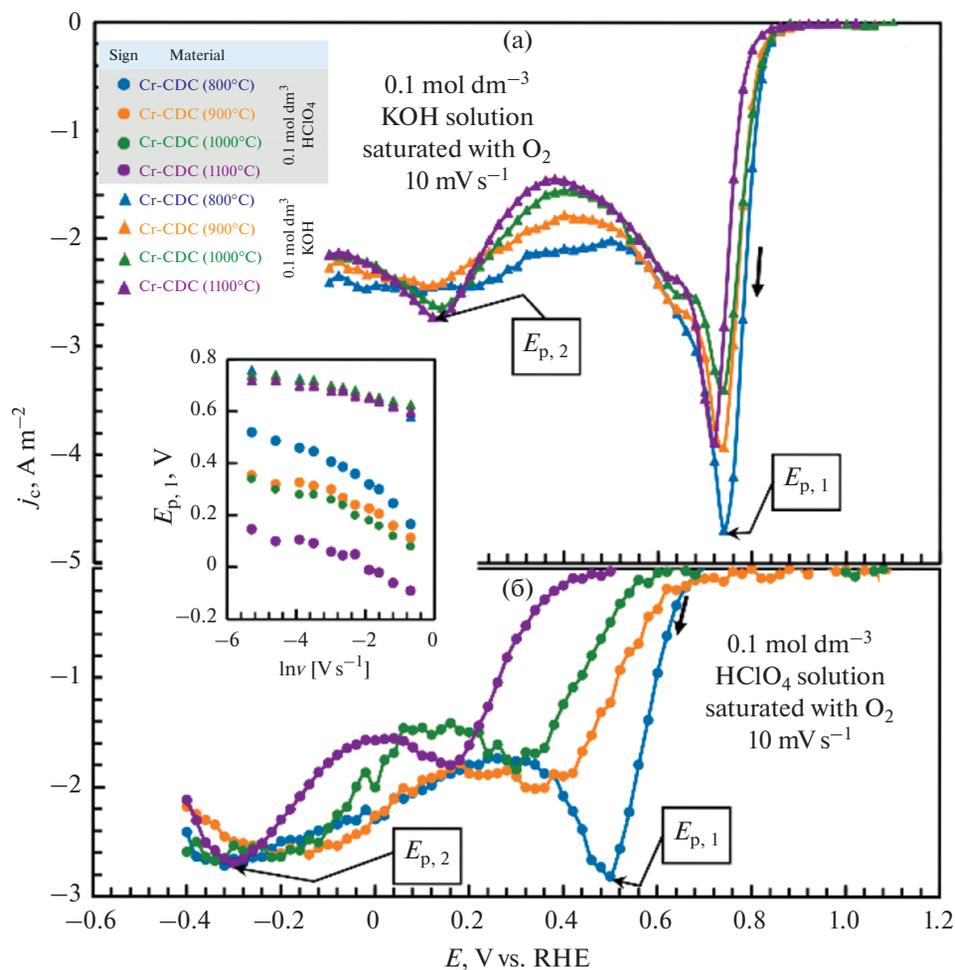
по сравнению с кривой CV после однодневного цикла. Это явление может быть вызвано наличием толстого слоя оксида, накопленным после 6 дней на поверхности углеродного материала, который трудно восстановить.

Измерения CV проводились также в электролитах, насыщенных кислородом. Значения тока с

поправкой на фоновую плотность тока ( $j_c/A m^{-2}$ ) были рассчитаны для получения сведений об ORR в исследуемых материалах:

$$j_c = (I_{\text{oxygen}} - I_{\text{background}})/S, \quad (12)$$

где  $I_{\text{oxygen}}$  (A) – ток, измеренный при условии, что газообразный кислород был продут в раствор,

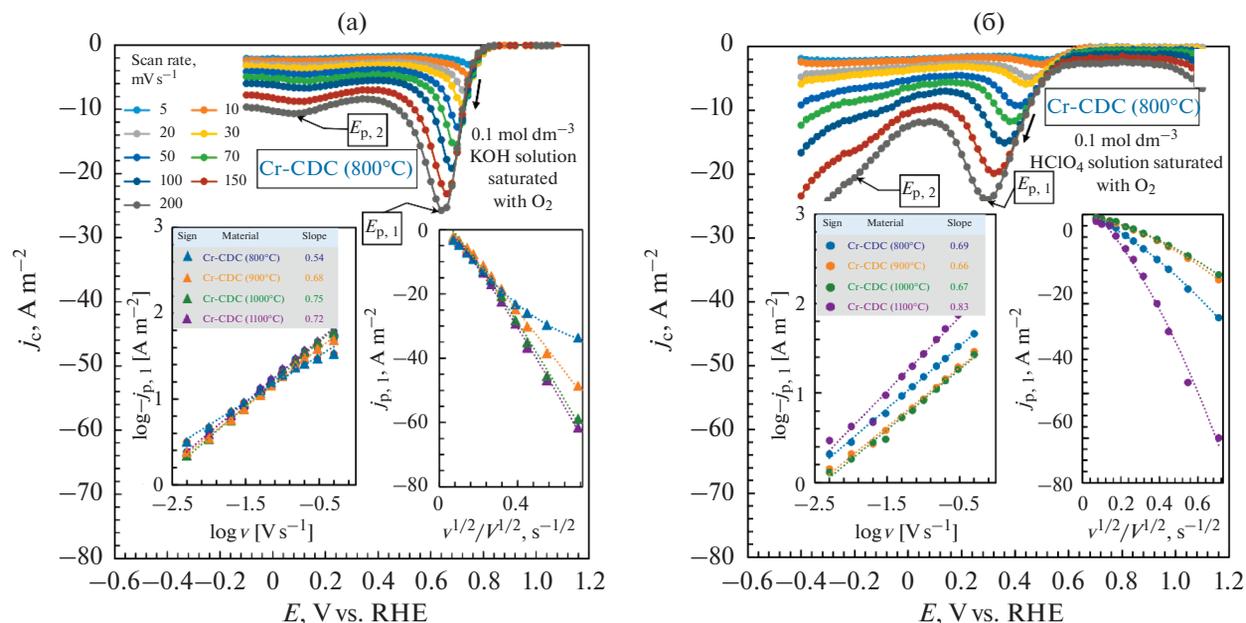


**Рис. 7.** Плотности тока реакции восстановления кислорода с поправкой на фоновую плотность тока при  $10 \text{ мВ с}^{-1}$  для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), в растворах  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  KOH (а) и  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  HClO<sub>4</sub> (б), насыщенных кислородом. Зависимость положения потенциала первого пика в ORR от скорости развертки показана на вставке.

$I_{\text{background}}$  (А) — ток, измеренный в насыщенных аргоном растворах, а  $S$  (м<sup>2</sup>) — геометрически плоская площадь поверхности поперечного сечения GCDE.

В CV есть два необратимых восстановительных пика тока, характерных для ORR (рис. 7). Первый пик  $E_{p,1}$  при более положительных потенциалах соответствует ORR в процессе переноса двух электронов с образованием перекиси (уравнения (2), (6)). В качестве второй стадии (второй пик на  $j_c$ - $E$ -кривых) перекись водорода преобразуется в конечные продукты (уравнения (3), (4), (7), (8)) при менее положительном потенциале, чем  $E_{p,2}$ . Почти линейная зависимость  $E_{p,1}$  от  $\ln v$ , продемонстрированная на вставке рис. 7, указывает на процесс, лимитированный скоростью (стадий) адсорбции на поверхности электрода [58]. Перенапряжение ORR в растворе  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  меньше по сравнению с таковым в

растворе  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  HClO<sub>4</sub>. Для материала Cr-CDC (800°C) разница в пиковых значениях потенциала высока (почти 0.24 В), и это значение еще выше для других материалов Cr-CDC. Последний аспект, вероятно, связан с различным состоянием функциональных групп кислорода на поверхности углерода в кислотной и щелочной средах. Интересно, что в кислых растворах состояние поверхности в большей степени зависит от температуры синтеза углеродного материала. В растворе  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  KOH (рис. 7а) потенциал первого пика восстановления  $E_{p,1}$  почти не зависит от исследуемого материала. Однако в растворе  $0.1 \text{ моль дм}^{-3}$  HClO<sub>4</sub> (рис. 7б), потенциал первого пика восстановления  $E_{p,1}$  сильно смещен в сторону более отрицательных значений ( $\Delta E_{p,1} = 0.34 \text{ В}$ , вставка на рис. 7) с увеличением температуры синтеза Cr-CDC-материалов, т.е. с увели-



**Рис. 8.** Влияние скоростей развертки потенциала на вольтамперограммы для углеродного материала, полученного из карбида хрома, Cr-CDC (800°C), в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH (а) и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> (б), насыщенных кислородом. Вставки на рисунках показывают зависимость плотности тока первого пика от скорости развертки потенциала для исследуемых материалов.

чением кристалличности CDC активность ORR уменьшается. Второй пик  $E_{p,2}$  появляется примерно на 0.45 В при более отрицательных потенциалах в кислых средах по сравнению с щелочными средами, пики более плоские, а значение  $E_{p,1}$ , а также  $E_{p,2}$ , не зависит в значительной степени от материала в кислом растворе.

Влияние скорости развертки потенциала на ORR продемонстрировано на рис. 8. На рис. 8а, первое пиковое значение потенциала  $E_{p,1}$  в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH изменилось на 110 мВ в сторону более отрицательного значения потенциала при увеличении скорости развертки потенциала с 5 до 200 мВ с<sup>-1</sup>. Однако изменение положения первого пика более выражено в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> ( $\Delta E_{p,1} = 0.22$  В), поскольку константа скорости ORR намного ниже в кислых условиях, рис. 8б.

Зависимость первой пиковой плотности тока  $-j_{p,1}$  от  $v^{1/2}$  на рис. 8а отклоняется от линейной зависимости для исследуемых материалов как в кислой, так и в щелочной среде. Плотности тока  $-j_{p,1}$  при более высоких скоростях развертки выше по сравнению с ожидаемыми значениями, рассчитанными из уравнения для необратимого процесса переноса электронов [58]. Таким образом, происходит процесс со смешанной кинетикой, поскольку слой катализатора довольно толстый, можно ожидать отклонений от полубеско-

нечной линейной диффузии, в связи с чем необходимо также учитывать процесс массопереноса в слое Nafion и внутри пор углеродного материала. Еще одной сложностью является геометрически шероховатая поверхность, которая вызывает отклонение плотности тока от однородного распределения на поверхности электрода. Плотности тока также были нанесены на логарифмические координаты как  $\lg|-j_{p,1}|$  против  $\lg v$  (вставка на рис. 8). Эти зависимости были линейными, а значения наклона были выше 0.5 (от 0.66 до 0.75), что указывало на отклонение системы в сторону процессов с лимитированной стадией адсорбции. Только для наиболее активного и аморфного материала Cr-CDC (800°C) значение наклона (0.54) в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH приближается к теоретическому значению, то есть, вероятно, что поверхность слоя катализатора была очень активной в отношении ORR, и скорость массопереноса в углеродной матрице была уже не столь важна.

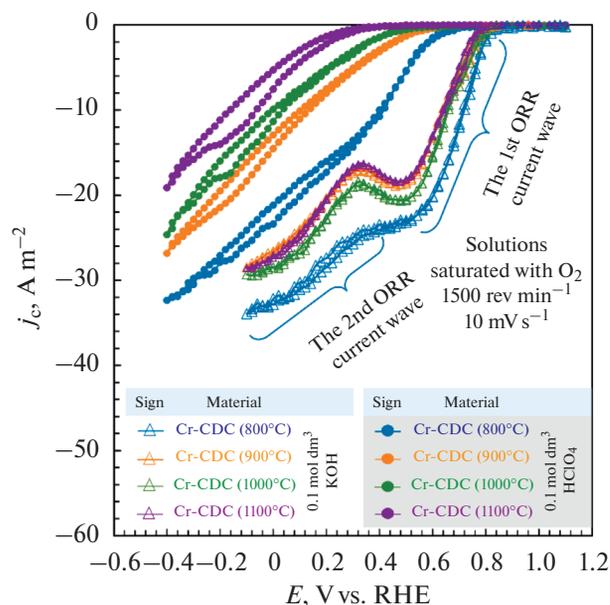
**Измерения на вращающемся дисковом электроде.** Результаты на рис. 9 явно подтверждают, что Cr-CDC были электрохимически более активны по отношению к ORR в щелочной среде. Активность ORR для Cr-CDCs в кислой среде возрастает вместе с развитием аморфной структуры (рис. 2) и увеличением удельной поверхности (табл. 1). Материалы Cr-CDC (900°C) и Cr-CDC (1100°C) обладают примерно одинаковыми значениями удельной площади поверхности и ката-

литической активностью ORR. Материал Cr-CDC (800°C), имеющий гораздо более высокое значение  $S_{\text{ВЕТ}}$ , демонстрирует наибольшую активность по отношению к ORR в обеих изученных средах. В растворе 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  потенциалы начала реакции у исследуемых материалов уменьшаются вместе с повышением температуры синтеза исследуемых углеродных материалов. В растворе 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  нет плато тока, что указывает на невозможность достижения диффузионно-лимитирующего режима в используемом диапазоне потенциалов. Иначе происходит в 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$  растворе KOH, где потенциалы начала реакции гораздо более положительны, а влияние характеристик материалов менее выражено. В щелочных средах можно выделить двухэтапные процессы. В области около 0.5 В можно увидеть первый пик тока, где доминирует двухэлектронный процесс с образованием перекиси водорода (уравнение (2)). При менее положительных потенциалах переключиться водорода дополнительно восстанавливается до  $\text{OH}^-$ -ионов в области второй волны тока ( $E < 0.3$  В) (уравнения (3), (4)). На стеклоуглеродном электроде в 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$  растворе NaOH Taylor и Humffray [59] наблюдали при  $-0.3$  и  $-0.6$  В (относительно Ag/AgCl-электрода в насыщенном KCl) две волны при скорости развертки от 10 до 60  $\text{мВ с}^{-1}$ . Обе волны толковались как образование перекиси водорода (уравнение (2)), но в разных местах реакции. Таким образом, в разных кристаллографических областях (рис. 5) предполагалось, что восстановление/разложение перекиси до воды не происходило (уравнения (3), (4)) даже при умеренно отрицательных потенциалах, превышающих  $-1.3$  В (относительно Ag/AgCl-электрода в насыщенном KCl). Все исследованные углеродные материалы являются очень пористыми по сравнению со стеклоуглеродом, а Cr-CDCs содержат незначительное количество примесей хрома. Следовательно, Cr-CDCs более активны, и, по-видимому, происходит совмещение (перекрытие) 2- и 4-электронных процессов.

В эксперименте RDE процесс ORR лимитирован переносом заряда, массопереносом и значением сопротивления пленки [9, 60]. Последний связан с диффузией реагентов в слое Nafion. Однако, по оценкам, толщина слоя Nafion очень мала или даже не влияет на лимитированные плотности тока ORR [61, 62]. Следовательно, в первом приближении может быть применено уравнение Коутецкого–Левича (К–Л) [60, 63] в классической форме:

$$1/j_c = 1/j_k + 1/j_d, \quad (13)$$

где  $j_c$  ( $\text{А м}^{-2}$ ) – кинетическая плотность тока,  $j_d$  ( $\text{А м}^{-2}$ ) – плотность тока переноса заряда, огра-



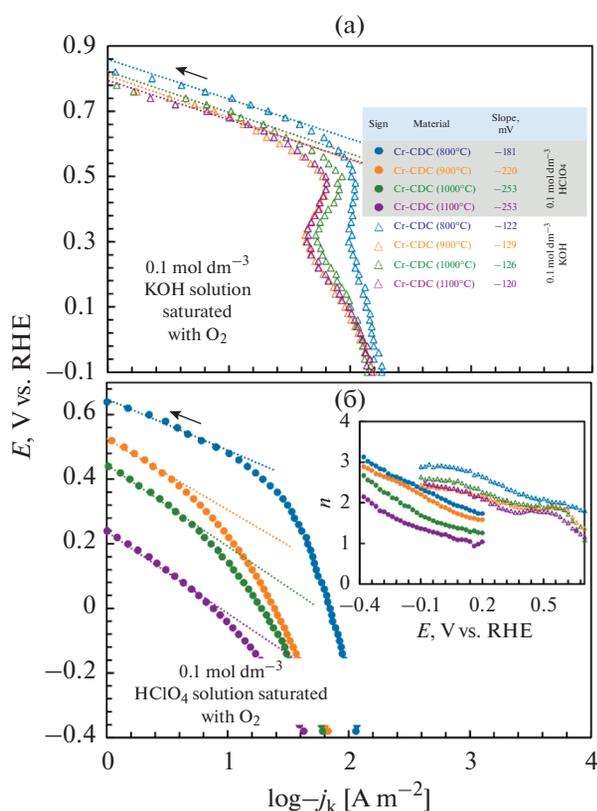
**Рис. 9.** Плотности тока реакции восстановления кислорода с поправкой на фон при 1500 об/мин для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), в растворах 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  и 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$  KOH при 10  $\text{мВ с}^{-1}$ .

ниченная стадией диффузии [63]. Уравнение К–Л может быть выражено так же, как

$$1/j_c = 1/(-nFk_{\text{het}}c_{\text{O}_2}) + 1/(-0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\vartheta^{-1/6}c_{\text{O}_2}\omega^{1/2}), \quad (14)$$

где  $D_{\text{O}_2}$  – коэффициент диффузии кислорода в растворе,  $\vartheta$  – кинематическая вязкость раствора,  $\omega$  – угловая скорость вращающегося электрода,  $F$  – постоянная Фарадея,  $c_{\text{O}_2}$  – концентрация кислорода в растворе,  $n$  – число переноса электронов на одну молекулу  $\text{O}_2$ ,  $k_{\text{het}}$  – константа электрохимической скорости для ORR.  $c_{\text{O}_2} = 1.26$  моль  $\text{м}^{-3}$  [64] и  $D_{\text{O}_2} = 1.93 \times 10^{-5}$   $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$  в растворе 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  при 25°C [64]. В растворе 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$  KOH при 25°C,  $c_{\text{O}_2} = 1.21$  моль  $\text{м}^{-3}$  [65] и  $D_{\text{O}_2} = 1.86 \times 10^{-5}$   $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$  [65]. Для обоих электролитов была применена кинематическая вязкость  $\vartheta = 0.010$   $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$  при 25°C [56, 64].

На графике Тафеля, в растворе 0.1 моль  $\text{дм}^{-3}$  KOH, имеются почти линейные области для различных Cr-CDCs, если значения плотности кинетического тока  $-j_k$  малы (рис. 10а). Значения наклона графика Тафеля находятся в диапазоне от  $-120$  до  $-129$  мВ, что является приемлемыми значениями для толстых, пористых и шероховатых электродов [34]. Значения наклона графика Тафеля около  $-120$  мВ в щелочном электролите



**Рис. 10.** Графики Тафеля для реакции восстановления кислорода на углеродных материалах, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), в 0.1 моль  $\text{dm}^{-3}$  KOH (а) и 0.1 моль  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  (б). На вставке показано количество электронов, переносимых на одну молекулу кислорода, рассчитанное по графикам Коутца–Левича.

соответствуют 2-электронному механизму. Аналогичное поведение обсуждалось для графитового электрода и объяснялось участием хиноновых групп, доступных на поверхности CDC. Основываясь на литературных данных, лимитирующая стадия  $\text{O}_2(\text{ads}) + e \rightarrow [\text{O}_2(\text{ads})]^-$  была предположена и объяснена общим процессом 2-электронного восстановления кислорода с образованием  $\text{HO}_2^-$  [66]. Кроме того, наклоны Тафеля для GC-электрода отличаются и составляют около  $-60$  мВ [66]. В 0.1 моль  $\text{dm}^{-3}$  KOH при потенциалах от 0.45 до 0.60 В значение  $n$  близко к двум (вставки на рис. 10). Это значение увеличивается до 2.5–3.0 при менее положительных потенциалах, т.е. перекись водорода частично переходит в гидроксид (так называемый механизм 2 + 2). Yeager и др. [67] утверждали, что вторая стадия (уравнения (3), (4)) может быть активирована/инициирована в пористом углеродном электроде достаточно активным катализатором разложения перекиси, как видно в нашем текущем случае (например, наличие со-

единений хрома в углеродной матрице и большое количество кромок на поверхности углерода). Количество электронов, переносимых в щелочных средах, сильно зависит от удельной площади поверхности, т.е. от характеристик поверхности катализатора. Таким образом, четко видно, что дальнейшее восстановление перекиси более вероятно в аморфном материале Cr-CDC (800°C) с высокой удельной площадью поверхности и с высокой концентрацией каталитически активных поверхностных дефектов.

В растворе 0.1 моль  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  в области низкой плотности кинетического тока  $-j_k$  потенциал начала ORR смещается в сторону менее положительных значений, потому что количество графитизированной структуры в материалах увеличивается. Наиболее активный материал по отношению к ORR — это Cr-CDC (800°C), а другие материалы можно рассматривать как низко активные или неактивные материалы (рис. 9 и 10б). Увеличение активности ORR также коррелирует с увеличением удельной площади поверхности и количества побочных продуктов в Cr-CDC. Согласно результатам Taylor и Humffray [68], полученным для ORR на стеклоуглеродном электроде в насыщенном кислородом растворе, наклон линейной области графика Тафеля по расчетным данным (анодная поляризация) в 0.5 М уксусной кислоты и 0.5 М буфера ацетата натрия (pH 3.0–4.2) составляет приблизительно 140 мВ. Величина наклона, вызванная выделением водорода, составляла 220 мВ до того, как в раствор был введен газообразный кислород [68]. Наклоны участка на графике Тафеля для исследуемых материалов Cr-CDC довольно высоки, однако это не является чем-то необычным в кислых средах [35]. Эти наклоны на графике Тафеля, указывают на то, что энергия активации в кислом растворе значительно выше, чем в щелочном. Кривизна графиков Тафеля скорее всего вызвана отклонениями процессов от этапа лимитирования массопереноса в сторону процесса, лимитированного адсорбцией, в массивном электроде. На количество электронов, переносимых в кислых средах, по-видимому, существенно влияет количество аморфного углерода в материале электрода. Активность ORR для материала Cr-CDC (1100°C) в 0.1 моль  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  и количество переносимых электронов достаточно низкое (всего 2 электрона, переносимых при  $-0.4$  В). Этот материал содержит наибольшее количество графитизированных углеродных частиц, которые менее активны по отношению к ORR, чем частицы аморфного углерода с большим числом кромок [67, 69]. Число электронов, переносимых в случае материалов Cr-CDC (от 800 до 1000°C), составляет около 2 в области первого пика (рис. 7) и увеличивается до 3 при менее положительных потенциалах. Увеличение числа

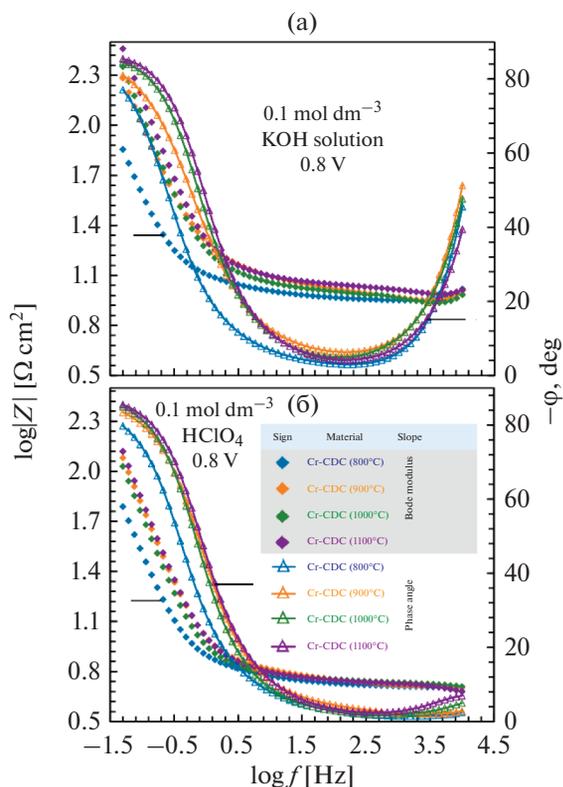


Рис. 11. Графики фазового угла и модуля Боде для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), при 0.8 В в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH (а) и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> (б), насыщенных аргоном.

электронов, переносимых при менее положительных потенциалах, может быть вызвано образованием воды (уравнения (7), (8)). Количество электронов, переносимых в обоих электролитах, типично для немодифицированных, т.е. неактивированных углеродных материалов [15, 36, 69].

**Электрохимическая импедансная спектроскопия.** Результаты EIS отображаются в виде графиков фазового угла Боде ( $-\varphi$  относительно  $\lg f$ ) и графиков модуля импеданса (графики  $\lg|Z|$  относительно  $\lg f$ ) (рис. 11), где  $f$  – частота (Гц),  $\tan \varphi = Z''/Z'$  и модуль  $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$  ( $Z'$  – действительная и  $Z''$  – мнимая часть импеданса). Значения сопротивлений электролита,  $R_{el}$ , ( $f \rightarrow \infty$ ) определялись по реальной части полного импеданса в области высоких частот. Были рассчитаны сопротивления электролита примерно 5.2 и 10.5 Ом см<sup>2</sup> в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH соответственно.

На рис. 11 фазовый угол,  $-\varphi$ , приближается к 83° в обеих средах – такое поведение типично для процесса с ограниченной передачей заряда [70]. Постоянная времени ( $\tau = R_{el}C_{EDL}$ , где  $C_{EDL}$  – емкость EDL) для системы увеличивается по поряд-

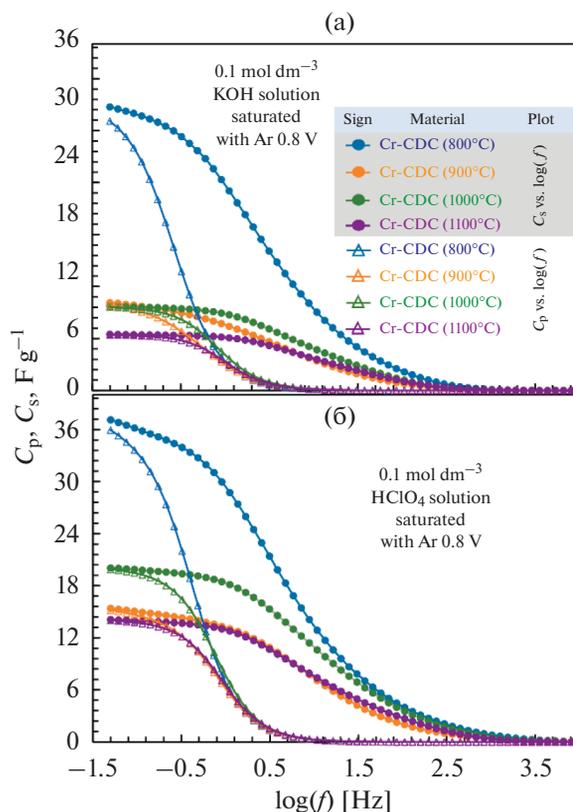


Рис. 12. Зависимости емкостей в последовательных и параллельных цепях ( $C_s$  и  $C_p$  соответственно) от  $\lg(f)$  для углеродных материалов, полученных из карбида хрома (Cr-CDCs), измеренных при 0.8 В, в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KOH (а) и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> (б), насыщенных аргоном.

ку: Cr-CDC (1100°C) < Cr-CDC (900°C) < < Cr-CDC (1000°C) < Cr-CDC (800°C) в растворе 0.1 М KOH и Cr-CDC (1100°C) < Cr-CDC (1000°C) < < Cr-CDC (900°C) < Cr-CDC (800°C) в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>. Этот порядок согласуется с удельной площадью поверхности (табл. 1) и значениями емкости, рассчитанными при 0.8 В, используя кривые CV (рис. 6а).

Зависимости емкостей последовательной цепи  $C_s$  и параллельной цепи  $C_p$  от  $\lg f$  были рассчитаны с использованием формул  $C_s = -1/(2\pi fZ'')$  и  $C_p = -Z''/(2\pi f|Z|)$  и показаны на рис. 12 [70]. Характерные для емкостных материалов значения  $C_s$  и  $C_p$  совпадают на очень низких частотах как в кислых, так и в щелочных растворах. Значения емкостей при 0.8 В соответствовали значениям емкости, рассчитанным по данным CV, и емкость увеличилась в том же порядке (рис. 6а). Значения емкости, рассчитанные по данным EIS для Cr-CDC (800°C) в 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, немного выше по сравнению со значениями емкости, рассчитанными по данным CV. Вероятно, это связа-

но с тем, что равновесие адсорбции не установилось, если метод CV применялся при  $v \geq 10$  мВ с<sup>-1</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные углеродные материалы, полученные из карбида хрома (Cr-CDCs), были синтезированы и систематически изучены с использованием физических и электрохимических методов. Было установлено, что повышение температуры синтеза создает более мезопористую структуру и увеличивает количество графитированного углерода в CDC, но уменьшает удельную площадь поверхности Cr-CDC. Согласно изображениям SEM, применяемая температура синтеза очень незначительно повлияла на макроскопическую и мезоскопическую морфологию поверхности углерода.

Удельная площадь поверхности, количество аморфного углерода и следовое количество соединений хрома в синтезированных углеродах Cr-CDC влияют на электрохимическое поведение материалов CDC. Активность по отношению к ORR для материалов Cr-CDCs в растворах 0.1 моль дм<sup>-3</sup> КОН и 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, в основном протекает с помощью 2 + 2-электронного процесса. Кинетика ORR намного быстрее в растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> КОН.

Материал Cr-CDC (800°C) обладал наибольшей удельной площадью поверхности,  $S_{\text{ВЕТ}} = 2287$  м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> (вероятно, немного преувеличено) и  $S_{\text{ДФТ}} = 1632$  м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Он имеет наиболее аморфную структуру и в основном представляет собой микропористый углерод CDC. Электрохимическая активность этого Cr-CDC (800°C) как в кислой, так и в щелочной среде является самой высокой среди изученных материалов. Его гравиметрическая емкость, измеренная EIS в области EDL (53 и 35 Ф г<sup>-1</sup> в кислой и щелочной средах соответственно), была сопоставима со значениями емкости для других материалов CDC [17, 24, 33, 71]. Другим интересным материалом является Cr-CDC (1100°C), который имеет микро- и мезопористую структуру, он слегка графитизирован и показывает наибольшее количество мезопор. В растворе 0.1 моль дм<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, этот CDC проявлял умеренную активность к ORR и относительно низкую емкость. Все исследованные углеродные материалы обладают хорошей электрохимической стабильностью и могут быть использованы в качестве материалов-носителей катализатора для FC в обеих средах.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Эта работа была поддержана ЕС посредством Европейского фонда регионального развития в рамках проекта ТК 141 “Передовые материалы и высокотехно-

гичные устройства для систем рекуперации энергии” (номер гранта 2014-2020.4.01.15-0011) и Эстонским исследовательским советом (номер гранта PUT PRG 676).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Energy Statistics – An Overview, Eurostat, 2019. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy\\_statistics\\_-\\_an\\_overview](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_statistics_-_an_overview) (accessed July 1, 2020).
2. *The Fuel Cell Industry Review*, E4tech, 2019. <https://www.e4tech.com/news/2018-fuel-cell-industry-review-2019-the-year-of-the-gigawatt.php> (accessed July 1, 2020).
3. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, vol. 88, p. 1.
4. Samad, S., Loh, K.S., Wong, W.Y., Lee, T.K., Sunarso, J., Chong, S.T., and Wan Daud, W.R., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2018, vol. 43, p. 7823.
5. Corti, H., *Direct alcohol fuel cells: materials, performance, durability and applications*. N.Y.: Springer, 2013. 370 p.
6. Sepp, S., Vaarmets, K., Nerut, J., Tallo, I., Tee, E., Kurig, H., Aruväli, J., Kanarbik, R., and Lust, E., *Enhanced stability of symmetrical polymer electrolyte membrane fuel cell single cells based on novel hierarchical microporous-mesoporous carbon supports*, *J. Solid State Electr.*, 2016, p. 1.
7. Sepp, S., Vaarmets, K., Nerut, J., Tallo, I., Tee, E., Kurig, H., Aruväli, J., Kanarbik, R., and Lust, E., Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Single Cells Prepared Using Hierarchical Microporous-Mesoporous Carbon Supported Pt Nanoparticles Activated Catalysts, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 203, p. 221.
8. Vaarmets, K., Nerut, J., Sepp, S., Kanarbik, R., and Lust, E., Accelerated Durability Tests of Molybdenum Carbide Derived Carbon Based Pt Catalysts for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F338.
9. Lust, E., Vaarmets, K., Nerut, J., Tallo, I., Valk, P., Sepp, S., and Härk, E., Influence of specific surface area and microporosity-mesoporosity of pristine and Pt-nanoclusters modified carbide derived carbon electrodes on the oxygen electroreduction, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 140, p. 294.
10. Tae Hwang, J. and Shik Chung, J., The morphological and surface properties and their relationship with oxygen reduction activity for platinum-iron electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, p. 2715.
11. Sharma, S. and Pollet, B.G., Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts – A review, *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, p. 96.
12. Kim, M., Soo Kim, H., Jong Yoo, S., Cheol Yoo, W., and Sung, Y.-E., The role of pre-defined microporosity

- in catalytic site formation for the oxygen reduction reaction in iron- and nitrogen-doped carbon materials, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 4199.
13. Liang, C., Li, Z., and Dai, S., Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2008, vol. 47, p. 3696.
  14. Jänes, A., Thomberg, T., Kurig, H., and Lust, E., Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 23.
  15. Härk, E., Nerut, J., Vaarmets, K., Tallo, I., Kurig, H., Eskusson, J., Kontturi, K., and Lust, E., Electrochemical impedance characteristics and electroreduction of oxygen at tungsten carbide derived micromesoporous carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 689, p. 176.
  16. Jänes, A., Thomberg, T., and Lust, E., Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide, *Carbon*, 2007, vol. 45, p. 2717.
  17. Tallo, I., Thomberg, T., Kurig, H., Kontturi, K., Jänes, A., and Lust, E., Novel micromesoporous carbon materials synthesized from tantalum hafnium carbide and tungsten titanium carbide, *Carbon*, 2014, vol. 67, p. 607.
  18. Schlange, A., dos Santos, A.R., Hasse, B., Etzold, B.J.M., Kunz, U., and Turek, T., Titanium carbide-derived carbon as a novel support for platinum catalysts in direct methanol fuel cell application, *J. Power Sources*, 2012, vol. 199, p. 22.
  19. Gogotsi, Y., Nikitin, A., Ye, H., Zhou, W., Fischer, J.E., Yi, B., Foley, H.C., and Barsoum, M.W., Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size, *Nat. Mater.*, 2003, vol. 2, p. 591.
  20. Gogotsi, Y., Portet, C., Osswald, S., Simmons, J.M., Yildirim, T., Laudisio, G., and Fischer, J.E., Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2009, vol. 34, p. 6314.
  21. Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., and Taberna, P.L., Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science*, 2006, vol. 313, p. 1760.
  22. Yushin, G., Hoffman, E.N., Barsoum, M.W., Gogotsi, Y., Howell, C.A., Sandeman, S.R., Phillips, G.J., Lloyd, A.W., and Mikhailovsky, S.V., Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, p. 5755.
  23. Becker, P., Glenk, F., Kormann, M., Popovska, N., and Etzold, B.J.M., Chlorination of titanium carbide for the processing of nanoporous carbon: A kinetic study, *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 159, p. 236.
  24. Tallo, I., Thomberg, T., Kurig, H., Jänes, A., Kontturi, K., and Lust, E., Supercapacitors based on carbide-derived carbons synthesised using HCl and Cl<sub>2</sub> as reactants, *J. Solid State Electr.*, 2013, vol. 17, p. 19.
  25. Batisse, N., Guérin, K., Dubois, M., Hamwi, A., Spinelle, L., and Tomasella, E., Fluorination of silicon carbide thin films using pure F<sub>2</sub> gas or XeF<sub>2</sub>, *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, p. 6746.
  26. Portet, C., Kazachkin, D., Osswald, S., Gogotsi, Y., and Borguet, E., Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons, *Thermochim. Acta*, 2010, vol. 497, p. 137.
  27. Xu, J., Zhang, R., Wang, J., Ge, S., and Wen, F., Hollow carbon onions with larger lattice spacing obtained by chlorination of the ball-milled SiC, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 88, p. 168.
  28. Xu, J., Zhang, R., Wang, J., Ge, S., Zhou, H., Liu, Y., and Chen, P., Effective control of the microstructure of carbide-derived carbon by ball-milling the carbide precursor, *Carbon*, 2013, vol. 52, p. 499.
  29. Kormann, M. and Popovska, N., Processing of carbide-derived carbons with enhanced porosity by activation with carbon dioxide, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, vol. 130, p. 167.
  30. Thomberg, T., Kurig, H., Jänes, A., and Lust, E., Mesoporous carbide-derived carbons prepared from different chromium carbides, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2011, vol. 141, p. 88.
  31. Hoffman, E.N., Yushin, G., El-Raghy, T., Gogotsi, Y., and Barsoum, M.W., Micro and mesoporosity of carbon derived from ternary and binary metal carbides, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2008, vol. 112, p. 526.
  32. Vaarmets, K., Valk, P., Nerut, J., Tallo, I., Aruväli, J., Sepp, S., and Lust, E., Rotating Disk Electrode Study of Carbon Supported Pt-Nanoparticles Synthesized Using Microwave-Assisted Method, *ECS Trans.*, 2017, vol. 80, p. 743.
  33. Valk, P., Nerut, J., Tallo, I., Tee, E., Romann, T., and Lust, E., Influence of Molybdenum Carbide Additive on the Oxygen Reduction Reaction Kinetics at Molybdenum Carbide Derived Carbon Electrode, *ECS Meet. Abst.*, vol. MA2014-01, 2014, p. 1156.
  34. Taleb, M., Nerut, J., Tooming, T., Thomberg, T., and Lust, E., Oxygen Electroreduction on Platinum Nanoparticles Activated Electrodes Deposited onto D-Glucose Derived Carbon Support in 0.1 M KOH, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. F1251.
  35. Taleb, M., Nerut, J., Tooming, T., Thomberg, T., Jänes, A., and Lust, E., Oxygen Electroreduction on Platinum Nanoparticles Deposited onto D-Glucose Derived Carbon, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F651.
  36. Kinoshita, D.K., *Electrochemical Oxygen Technology*, N.Y.: John Wiley & Sons, 1992. 462 p.
  37. Hirota, K., Mitani, K., Yoshinaka, M., and Yamaguchi, O., Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) by pulsed electric-current pressure sintering, *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, vol. 399, p. 154.
  38. Ravikovitch, P.I. and Neimark, A.V., Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms, *Colloids Surf. A*, 2001, vol. 187–188, p. 11.
  39. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, p. 309.
  40. Jagiello, J. and Olivier, J.P., Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption*, 2013, vol. 19, p. 777.
  41. Jagiello, J. and Olivier, J.P., 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energeti-

- cal heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon*, 2013, vol. 55, p. 70.
42. de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A., and Osinga, Th.J., Thet-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1966, vol. 21, p. 405.
  43. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2006. 370 p.
  44. Rouquerol, J., Llewellyn, P., and Rouquerol, F., Is the BET Equation Applicable to Microporous Adsorbents?, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, vol. 160, p. 49.
  45. Garsany, Y., Baturina, O.A., Swider-Lyons, K.E., and Kocha, S.S., Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Anal. Chem.*, 2010, vol. 82, p. 6321.
  46. Zhao, Z., Zheng, H., Wang, Y., Mao, S., Niu, J., Chen, Y., and Shang, M., Synthesis of chromium carbide (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) nanopowders by the carbonization of the precursor, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, p. 614.
  47. Schuepfer, D.B., Badaczewski, F., Guerra-Castro, J.M., Hofmann, D.M., Heiliger, C., Smarsly, B., and Klar, P.J., Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon*, 2020, vol. 161, p. 359.
  48. González-García, P., Navarro-Suárez, A.M., Carretero-González, J., Urones-Garrote, E., Ávila-Brandé, D., and Otero-Díaz, L.C., Nanostructure, porosity and electrochemical performance of chromium carbide derived carbons, *Carbon*, 2015, vol. 85, p. 38.
  49. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., and Pöschl, U., Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 1731.
  50. Ribeiro-Soares, J., Oliveros, M.E., Garin, C., David, M.V., Martins, L.G.P., Almeida, C.A., Martins-Ferreira, E.H., Takai, K., Enoki, T., Magalhães-Paniago, R., Malachias, A., Jorio, A., Archanjo, B.S., Achete, C.A., and Cançado, L.G., Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy, *Carbon*, 2015, vol. 95, p. 646.
  51. Ferrari, A. and Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 2000, vol. 61, p. 14095.
  52. McCreery, R.L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2646.
  53. Bannov, A.G., Popov, M.V., and Kurmashov, P.B., Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2020, vol. 142, p. 349.
  54. Nian, Y.-R. and Teng, H., Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 540, p. 119.
  55. Frackowiak, E. and Béguin, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 2001, vol. 39, p. 937.
  56. Marković, N.M., Gasteiger, H.A., and Ross, P.N., Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk Pt (*hkl*) Studies, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 6715.
  57. Conway, B.E., Birss, V., and Wojtowicz, J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *J. Power Sources*, 1997, vol. 66, p. 1.
  58. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, N.Y.: Wiley, 2001. 833 p.
  59. Taylor, R.J. and Humffray, A.A., Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH > 10), *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1975, vol. 64, p. 63.
  60. Lipkowsky, J. and Ross, P.N., *Electrocatalysis.*, N.Y.: John Wiley & Sons, 1998. 396 p.
  61. Paulus, U.A., Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A., and Behm, R.J., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 495, p. 134.
  62. Higuchi, E., Uchida, H., and Watanabe, M., Effect of loading level in platinum-dispersed carbon black electrocatalysts on oxygen reduction activity evaluated by rotating disk electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 583, p. 69.
  63. Denuault, G., Sosna, M., and Williams, K.-J., *Classical Experiments*, in *Handbook of Electrochemistry*, Zoski, C.G., Ed., Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 431.
  64. Marković, N.M., Gasteiger, H.A., Grgur, B.N., and Ross, P.N., Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 467, p. 157.
  65. Gubbins, K.E. and Walker, R.D., The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Electrolytic Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, p. 469.
  66. Yeager, E., Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, p. 1527.
  67. Yeager, E., Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, *J. Mol. Catal.*, 1986, vol. 38, p. 5.
  68. Taylor, R.J. and Humffray, A.A., Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: III. Oxygen reduction in solutions of low pH (pH < 10), *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1975, vol. 64, p. 85.
  69. Shen, A., Zou, Y., Wang, Q., Dryfe, R.A.W., Huang, X., Dou, S., Dai, L., and Wang, S., Oxygen Reduction Reaction in a Droplet on Graphite: Direct Evidence that the Edge Is More Active than the Basal Plane, *Angew. Chem. Int. Edit*, 2014, vol. 53, p. 10804.
  70. Retter, U. and Lohse, H., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Scholz, F., Bond, A.M., Compton, R.G., Fiedler, D.A., Inzelt, G., Kahlert, H., Komorsky-Lovrić, Š., Lohse, H., Lovrić, M., Marken, F., Neudeck, A., Retter, U., Scholz, F., and Stojek, Z., Eds., Berlin: Springer, 2010, p. 159.
  71. Zhao, Q., Wang, X., Liu, J., Wang, H., Zhang, Y., Gao, J., Liu, J., and Lu, Q., Surface Modification and Performance Enhancement of Carbon Derived from Chromium Carbide for Supercapacitor Applications, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A845

УДК (544.6+546.34):544.6.018.4

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТАВ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ

© 2022 г. А. Л. Иванов<sup>а</sup>, С. Э. Мочалов<sup>а</sup>, Е. В. Карасева<sup>а, \*</sup>, В. С. Колосницын<sup>а</sup><sup>а</sup>Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

\*e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 10.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Разработан простой и удобный метод количественного определения различных форм лития в катодных осадках, образующихся на электроде из нержавеющей стали в процессе циклирования, основанный на измерении количества водорода, выделяющегося при их взаимодействии с протонсодержащими растворителями. Определено количество и соотношение электрохимически активного металлического лития, электрохимически неактивного металлического лития и химически связанного лития в составе катодных осадков, образующихся на стальном электроде в процессе гальваностатического циклирования в растворах LiClO<sub>4</sub> в сульфолане и пропиленкарбонате. Предложен метод определения количества электролитного растворителя, прореагировавшего в химических реакциях с металлическим литием. Установлено, что, вне зависимости от природы растворителя, мольное соотношение прореагировавший растворитель–свежеобразованный литий лежит в диапазоне 0.84–0.85. Предположено, что взаимодействие свежеобразованного металлического лития с электролитным растворителем происходит в мольном соотношении 1 : 1. Заниженное значение соотношения прореагировавший растворитель–свежеобразованный литий объяснено взаимодействием свежесозданного лития с анионом соли, в результате которого образуется оксид лития. Показано, что скорость деструкции сульфолана в процессе циклирования литиевого электрода примерно в 1.5 раза больше скорости деструкции пропиленкарбоната. Пропиленкарбонат при взаимодействии со свежеобразованным металлическим литием образует поверхностные пленки с лучшими защитными свойствами, чем сульфолан, что приводит к уменьшению скорости его взаимодействия с металлическим литием, увеличению кулоновской эффективности и длительности циклирования литиевого электрода.

**Ключевые слова:** катодные осадки лития, электрохимически активный металлический литий, электрохимически неактивный металлический литий, химически связанный литий, сульфолан, пропиленкарбонат, перхлорат лития, гальваностатическое циклирование

DOI: 10.31857/S0424857022090080

### ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий давно и заслуженно привлекает внимание в качестве активного материала отрицательного электрода энергоемких аккумуляторов. Однако высокая химическая активность и склонность к образованию мелкодисперсных осадков при катодном осаждении не позволяет использовать металлический литиевый электрод в аккумуляторах [1, 2].

При катодном осаждении только часть лития образует компактные осадки, прочно сцепленные с поверхностью электрода и обладающие электрохимической активностью. Другая часть электроосажденного лития образует мелкодис-

персные осадки дендритной или мшистой структуры. Мелкодисперсные осадки лития после потери электрического контакта с поверхностью электрода становятся электрохимически неактивными. В процессе электрохимического осаждения свежеобразованный металлический литий также вступает в химические взаимодействия с компонентами электролитных систем (растворителями, анионами солей, добавками, примесями), что приводит к образованию органических и неорганических литийсодержащих соединений и расходованию части электролита и электрохимически осажденного лития.

Таким образом, при электрохимическом осаждении образуются три формы лития: электрохи-

мически активный металлический литий (компактный и мелкодисперсный, имеющий электрический контакт с электродом), электрохимически неактивный металлический литий (преимущественно мелкодисперсный) и электрохимически неактивный химически связанный литий (литий, входящий в состав неорганических и органических соединений). Литий, не способный принимать участие в электрохимических реакциях, часто называют “мертвый” литий [3–5].

Для понимания факторов, оказывающих влияние на закономерности электрохимического поведения литиевого электрода, важно знать соотношение различных форм лития в катодных осадках, образующихся при длительном катодно-анодном циклировании.

В работе [6] предложен косвенный метод количественной оценки “мертвого” кристаллического лития (DLCs – dead lithium crystals), образующегося при гальваностатическом циклировании литиевого электрода. После определенного количества циклов катодно-анодной поляризации литиевого электрода в специально изготовленной оптической ячейке авторы получали микроснимки дендритных образований DLCs на поверхности электрода. Количественную оценку электрохимически неактивного металлического лития осуществляли путем компьютерного анализа оцифрованных изображений DLCs.

В работах [7, 8] авторы определяли количество электрохимически неактивного металлического лития, образовавшегося после гальваностатического циклирования на электроде из медной фольги, методом газовой хроматографии. После циклирования ячейки Li|электролит|Cu сепаратор и медный электрод с осадком, содержащим электрохимически неактивный металлический литий, извлекали из электрохимической ячейки, помещали в герметичный сосуд с известным объемом и вводили в него 0.5–1 мл воды. Количество выделившегося  $H_2$  определяли методом газовой хроматографии. По количеству выделившегося водорода рассчитывали массу электрохимически неактивного металлического лития.

Так, в работе [7] было показано, что после 1-го цикла катодного осаждения 1 мА ч/см<sup>2</sup> лития на медную подложку из 1 М раствора  $LiPF_6$  в смеси этиленкарбоната с этилметилкарбонатом и последующего анодного растворения при плотности тока 0.5 мА/см<sup>2</sup> соотношение различных форм лития ( $Li_{акт} : Li_{неакт} : Li_{хим.св}$ ), образовавшихся при катодном осаждении, было равным 82 : 14 : 4. При увеличении плотности тока анодного растворения до 5 мА/см<sup>2</sup> это соотношение составляло уже приблизительно 64 : 28 : 8.

В работе [8] были получены схожие результаты – после 1-го цикла катодного осаждения 2.1 мА ч/см<sup>2</sup>

лития на медную подложку из 1 М раствора  $LiPF_6$  в смеси этиленкарбоната с этилметилкарбонатом и последующего анодного растворения при плотности тока 0.2 мА/см<sup>2</sup> соотношение  $Li_{акт} : Li_{неакт} : Li_{хим.св}$  составило 86 : 10 : 4.

Применение метода газовой хроматографии для определения водорода, выделяющегося в результате взаимодействия металлического лития с протонсодержащими растворителями, требует использования дорогостоящего специализированного оборудования, которое не всегда доступно в электрохимических лабораториях. Поэтому целью нашей работы была разработка простого и удобного в экспериментальном оформлении метода для непосредственного определения количества электрохимически неактивного металлического лития, соотношения различных форм лития в составе катодных осадков, образующихся на стальном электроде в процессе циклирования, и оценка влияния природы электролитного растворителя на состав катодных осадков. В качестве объектов исследований были выбраны растворы  $LiClO_4$  в сульфолане и пропиленкарбонате.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удобным методом изучения процессов, протекающих при гальваностатическом циклировании литиевого электрода, является катодное осаждение и анодное растворение лития на электроде из инертного металла, не образующего сплавы с литием. Потенциал электрода из нержавеющей стали относительно литиевого электрода составляет ~2.5 В, что позволяет проследить общие закономерности электрохимических процессов, протекающих при катодно-анодном циклировании лития на стальном электроде.

Электрохимические исследования проводили в герметичных двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали, с плоскопараллельными дисковыми электродами площадью 5 см<sup>2</sup> (рис. 1). Рабочими электродами были электроды из нержавеющей стали Aisi 430, а вспомогательными – из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd.).

Для обеспечения заданного объема электролита в электрохимических ячейках в качестве сепаратора использовали комбинацию из 2 слоев сепарационного материала Celgard®3501 и 2 слоев нетканого полипропилена, размещенных между сепараторами Celgard®3501. Суммарный объем пор комбинации сепарационных материалов составлял 0.0158 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> или 15.8 мкл/см<sup>2</sup>.

Электролитный раствор в экспериментальные ячейки вносили количественно с помощью микрошприца MICROLITER™ Syringe (Hamilton Company, USA) объемом 50 мкл. Точность дози-



Рис. 1. Фото электрохимической ячейки Li|электролит, сепаратор|SS в разобранном (слева) и в собранном виде (справа).

рования электролита в ячейках составляла  $\pm 5\%$ . Объем электролитного раствора во всех ячейках с учетом избытка, необходимого для заполнения пространства между электродами и сепараторами, составлял 24 мкл/см<sup>2</sup>.

Давление поджима электродов во всех ячейках было равным 1 кг/см<sup>2</sup> и обеспечивалось применением тарированных пружин сжатия.

В качестве электролитных систем использовали 1 М растворы LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (СЛ) и пропиленкарбонате (ПК). Содержание воды в электролитных растворах, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью автоматического титратора Titroline®7500 KF trace (SI Analytics), составляло  $\leq 50$  ppm.

Все операции по изготовлению литиевых электродов, подготовке электролитов и сборке ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха ([H<sub>2</sub>O] ~ 5–20 ppm).

Гальваностатическую поляризацию ячеек осуществляли с помощью потенциостата/гальваностата с функцией импедансного спектрометра BioLogic SP-200 (Франция). Плотность тока при катодной и анодной поляризации была равной 0.2 мА/см<sup>2</sup>, диапазон напряжений на ячейках ограничивали значениями  $\pm 500$  мВ. Количество электричества при катодном осаждении лития было равным 0.5 мА ч/см<sup>2</sup> (1.8 Кл/см<sup>2</sup>). Циклирование ячеек проводили при температуре 30°C. До начала эксперимента

ячейки после сборки термостатировали в течение 24 ч при 30°C.

Для того чтобы минимизировать влияние уменьшения объема электролита в процессе циклирования и более корректно определить соотношение трех форм лития в составе катодных осадков, циклическую катодно-анодную поляризацию рабочего электрода из нержавеющей стали проводили ограниченное количество циклов (30 циклов). Циклирование ячеек останавливали на анодном полуцикле.

При гальваностатическом циклировании напряжение на ячейках изменяется как в отдельных циклах, так и в процессе циклирования. Средние значения напряжений для каждого катодного и анодного полуциклов рассчитывали по уравнению

$$\bar{U} = \frac{\sum_{i=0}^n U_i}{n}, \quad (1)$$

где  $\bar{U}$  – среднее значение напряжения на ячейке за полуцикл, В;  $U_i$  – значение напряжения (В) на ячейке в катодном или анодном полуцикле, измеренное через заданный интервал времени;  $n$  – количество временных интервалов измерения напряжения на ячейке.

Кулоновскую эффективность циклирования (ЭЦ) лития на электроде из нержавеющей стали для каждого цикла рассчитывали из отношения количеств электричества, прошедших через рабо-

чий электрод в анодном ( $Q_a$ ) и катодном ( $Q_k$ ) полциклах, по уравнению (2) [5]:

$$\text{ЭЦ} = (Q_a/Q_k) \times 100\%. \quad (2)$$

Для оценки состояния рабочих и вспомогательных электродов после завершения электрохимических экспериментов все ячейки разбирали и дефектировали (postmortem analysis of cycled/dead cells [9, 10]). Дефектацию проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха. Визуально определяли цвет и внешний вид поверхностных слоев на рабочих и вспомогательных электродах, образовавшихся при циклировании ячеек, а также цвет электролитных растворов и степень их содержания в сепараторах. С помощью микрометра измеряли толщину поверхностных слоев, образованных на электродах в процессе циклирования металлического лития.

Количество оставшегося растворителя на поверхности и в порах сепараторов и катодного осадка лития после циклирования определяли весовым методом. Для этого после дефектации ячейки сепараторы и электроды взвешивали на аналитических весах (A&D, HR-200), затем помещали их в герметичный эксикатор из нержавеющей стали и сушили в динамическом вакууме при  $+60^\circ\text{C}$  до постоянного веса ( $\sim 2$  ч). Количество растворителя, оставшегося в ячейках после циклирования, рассчитывали по разнице суммарной массы сепараторов и электродов до и после сушки. Количество растворителя, прореагировавшего с литием в процессе циклирования, рассчитывали по разнице масс растворителя до и после циклирования ячеек.

Количества электрохимически активного лития ( $Q_{\text{act}}$ ), электрохимически неактивного лития ( $Q_{\text{inact}}$ ) и химически связанного лития ( $Q_{\text{chem}}$ ), образовавшихся в процессе циклирования на стальном электроде, определяли следующим образом.

Первоначально рассчитывали суммарное количество катодноосажденного лития, соответствующее количеству электричества, затраченного во всех катодных циклах в процессе циклирования лития

$$Q_{\text{deposited}} = \sum_1^n Q_n^k, \quad (3)$$

где:  $Q_{\text{deposited}}$  – суммарное количество катодноосажденного лития, мА ч/см<sup>2</sup>;  $Q_n^k$  – количество катодноосажденного лития на  $n$ -м цикле, мА ч/см<sup>2</sup>;  $n$  – количество циклов (30 циклов).

Количество электрохимически активного лития рассчитывали из суммарного количества

электричества, полученного при анодном растворении катодноосажденного лития, по уравнению

$$Q_{\text{act}} = \sum_1^n Q_n^a, \quad (4)$$

где  $Q_{\text{act}}$  – суммарное количество аноднорастворенного лития, мА ч/см<sup>2</sup>;  $Q_n^a$  – количество электричества, полученного при анодном растворении лития на  $n$ -м цикле, мА ч/см<sup>2</sup>;  $n$  – количество циклов (30 циклов).

Количество электрохимически неактивного металлического лития определяли путем измерения давления в барометрической ячейке и расчете количества  $\text{H}_2$ , выделившегося после растворения в изопропанолe накопившегося “катодного” осадка (смесь электрохимически неактивного металлического лития с продуктами деструкции электролитного раствора). В предварительных экспериментах было установлено, что наиболее удобным протонсодержащим реагентом для определения металлического лития является изопропанол. Взаимодействие металлического лития с изопропанолом происходит с умеренной скоростью без существенного повышения температуры реакционной зоны. В случае существенного повышения температуры реакционной зоны происходит термодеструкция продуктов взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы, в результате которой образуются газообразные продукты, искажающие результаты определения количества газообразного водорода.

Для определения электрохимически неактивного металлического лития использовали специально разработанную барометрическую ячейку, изготовленную из нержавеющей стали (рис. 2).

Объем барометрической ячейки, определенный в предварительных экспериментах по массе воды, полностью заполняющей ячейку, был равен 42.7 см<sup>3</sup>. При расчетах объема водорода, выделяющегося при взаимодействии катодных осадков с изопропанолом, учитывали объем введенного спирта ( $\sim 1$  см<sup>3</sup>) и объем стального электрода (0.7 см<sup>3</sup>), который переносили из электрохимической ячейки после циклирования в барометрическую ячейку. Объем “катодного” осадка на электроде не учитывали. Таким образом, свободный объем барометрической ячейки, который учитывали в расчетах, составлял 41 см<sup>3</sup>. Для оценки точности определения металлического лития было измерено увеличение давления в барометрической ячейке при взаимодействии известного количества металлического лития с изопропанолом. По данным пяти экспериментов точность определения количества металлического лития составила  $\pm 3\%$ .

Определение электрохимически неактивного лития в катодном осадке, образовавшемся на стальном электроде в процессе циклирования, осуществляли следующим образом. Стальной электрод с “катодным” осадком помещали в барометрическую ячейку, ячейку продували сухим аргоном и вводили 1 мл изопропанола (25°C). По изменению давления внутри ячейки ( $\Delta P$ , атм) рассчитывали массу электрохимически неактивного лития по уравнению

$$m(\text{Li}_{\text{inact}}) = \frac{\Delta P \cdot V_{\text{cell}} \cdot 2}{22400} \cdot \frac{\text{MM}(\text{Li})}{\text{MM}(\text{H}_2)}, \quad (5)$$

где  $m(\text{Li}_{\text{inact}})$  – масса электрохимически неактивного лития, содержащегося в “катодном” осадке на стальном электроде, г;  $\Delta P$  – избыточное давление в барометрической ячейке после растворения катодного осадка в изопропаноле, атм (при  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ );  $V_{\text{cell}}$  – объем барометрической ячейки,  $\text{см}^3$  ( $41 \text{ см}^3$ );  $\text{MM}(\text{Li})$  – молекулярная масса лития, г/моль;  $\text{MM}(\text{H}_2)$  – молекулярная масса водорода, г/моль.

Количество электрохимически неактивного лития, содержащегося в “катодном” осадке на стальном электроде, рассчитывали по уравнению

$$Q_{\text{inact}} = \frac{m(\text{Li}_{\text{inact}}) \cdot 3860 \text{ мА ч/г}}{5 \text{ см}^2}, \quad (6)$$

где  $Q_{\text{inact}}$  – количество электрохимически неактивного лития, содержащегося в “катодном” осадке на стальном электроде, мА ч/см<sup>2</sup>.

Количество лития, прореагировавшего в химических реакциях с компонентами электролитной системы (химически связанный литий,  $Q_{\text{chem}}$ ) в процессе циклирования на стальном электроде, определяли по уравнению

$$Q_{\text{chem}} = Q_{\text{deposited}} - Q_{\text{act}} - Q_{\text{inact}}, \quad (7)$$

где  $Q_{\text{chem}}$  – количество химически связанного лития, мА ч/см<sup>2</sup>;  $Q_{\text{deposited}}$  – суммарное количество катодноосажденного лития, мА ч/см<sup>2</sup>;  $Q_{\text{act}}$  – количество электрохимически активного лития, мА ч/см<sup>2</sup>;  $Q_{\text{inact}}$  – количество электрохимически неактивного лития, мА ч/см<sup>2</sup>.

Скорость деструкции растворителя определяли как отношение количества растворителя, прореагировавшего в реакциях с литием, к суммарному количеству электричества, прошедшему через ячейку в процессе циклирования

$$V = \frac{v}{\left( \sum_1^n Q_{\text{к}} + \sum_1^n Q_{\text{а}} \right)}, \quad (8)$$

где  $V$  – скорость деструкции растворителя, моль/(мА ч);  $v$  – общее количество растворителя, прореагировавшего с литием, моль/см<sup>2</sup>;  $\sum_1^n Q_{\text{к}}$  –



Рис. 2. Фото барометрической ячейки для определения электрохимически неактивного металлического лития.

суммарное количество катодноосажденного лития, мА ч/см<sup>2</sup>;  $\sum_1^n Q_{\text{а}}$  – суммарное количество аноднорастворенного лития, мА ч/см<sup>2</sup>.

Для оценки воспроизводимости исследований проводили 3–4 параллельных эксперимента. Разброс результатов не превышал  $\pm 10\%$ .

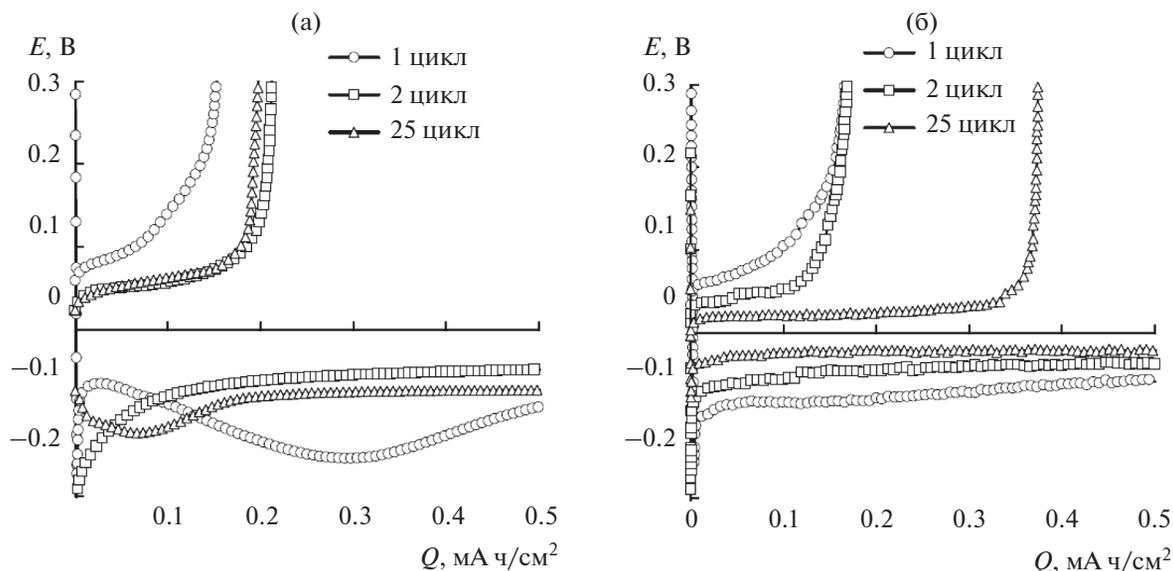
Мольное соотношение прореагировавшего растворителя и химически связанного лития ( $\omega$ ) рассчитывали по уравнению

$$\omega = \frac{m \text{Li}_{\text{chem}}}{6.9} \bigg/ \frac{m_{\text{раств}}}{\text{MM}_{\text{раств}}}, \quad (9)$$

где  $m \text{Li}_{\text{chem}}$  – масса химически связанного лития, г;  $m_{\text{раств}}$  – масса электролитного растворителя, прореагировавшего с литием, г;  $\text{MM}_{\text{раств}}$  – молекулярная масса электролитного растворителя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После сборки напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) на всех ячейках лежало в диапазоне 2.4–2.5 В. При катодной поляризации электрода из нержавеющей стали на первом цикле первоначально происходит быстрое снижение напряжения на ячейке до  $-0.15 \text{ В}$ , а затем – плавное увеличение (рис. 3). Форма хроновольтограмм первого катодного полуцикла определяется природой электролитного растворителя. Напряжение на



**Рис. 3.** Эволюция хроновольтограмм катодного осаждения и анодного растворения лития на электроде из нержавеющей стали в 1 М растворах  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане (а) и пропиленкарбонате (б). Условия циклирования:  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $Q_{\text{катод. ос}} = 0.5 \text{ mA ч/см}^2$ ;  $t = 30^\circ\text{C}$ .

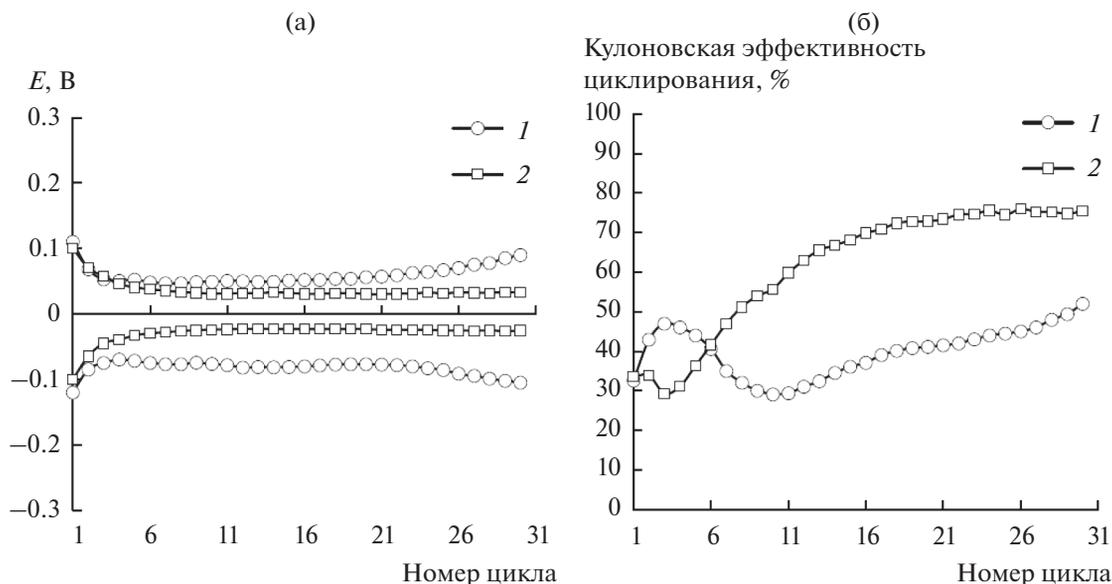
ячейке с электролитом на основе сульфолана на первом катодном полуцикле после резкого уменьшения в первые секунды поляризации первоначально увеличивается до  $-0.065 \text{ V}$ , затем плавно уменьшается до  $-0.155 \text{ V}$  и вновь начинается увеличиваться (рис. 3а). Напряжение на ячейке с электролитом на основе пропиленкарбоната на первом катодном полуцикле после резкого снижения при начале поляризации плавно увеличивается (рис. 3б). Формы хроновольтограмм ячеек с электролитом на основе СЛ на последующих катодных полуциклах плавно изменяются и в конечном итоге представляют собой плавные, восходящие к оси абсцисс кривые. Формы хроновольтограмм ячеек с электролитом на основе ПК остаются подобными в течение всего циклирования. Различия в формах хроновольтограмм катодных полуциклов ячеек с различными электролитами указывают на различия в механизмах начальных стадий электроосаждения лития. Из полученных данных следует, что процесс зародышеобразования кристаллов металлического лития в электролитах на основе сульфолана более затруднен, чем в электролитах на основе пропиленкарбоната.

Формы хроновольтограмм ячеек на анодных полуциклах слабо зависят от природы электролитного растворителя (рис. 3а и 3б). В процессе циклирования на начальных циклах наблюдается незначительное снижение средних напряжений на ячейках, затем при последующем циклировании среднее напряжение на ячейках не изменяется, но после определенного количества циклов

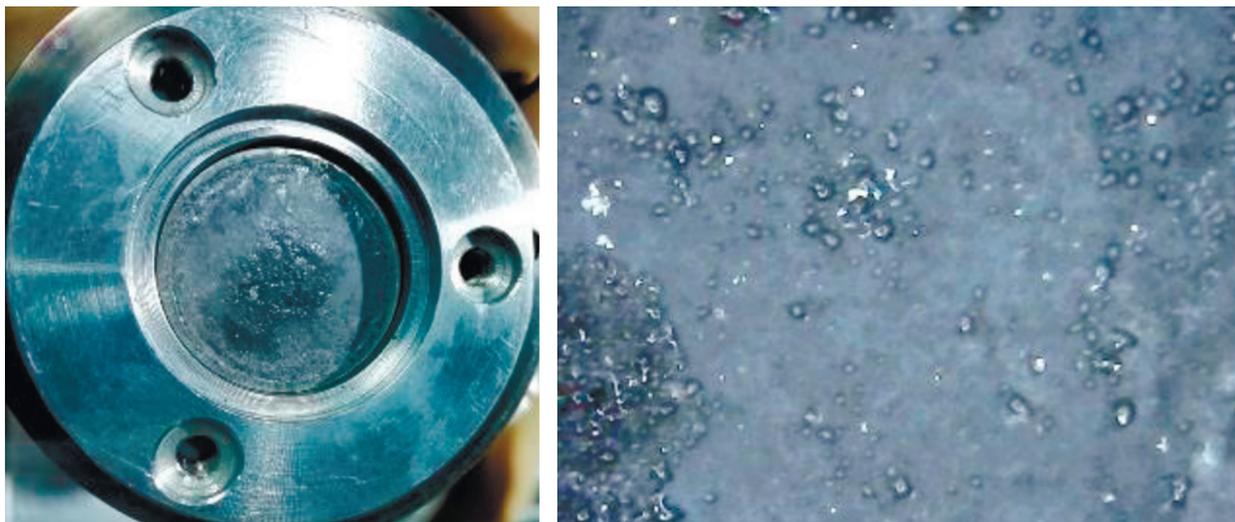
начинает возрастать и, в конечном итоге, достигает значений, ограниченных условиями эксперимента. Длительность циклирования ячеек Li|SS определяется как количество циклов, полученных до начала резкого увеличения напряжения на ячейках. Из полученных нами данных следует, что наименьшая поляризация и наибольшая длительность циклирования ячеек Li|SS достигается в электролите на основе пропиленкарбоната (рис. 4а).

Формы зависимостей кулоновской эффективности циклирования также определяются природой электролитного растворителя (рис. 4б). В электролите на основе пропиленкарбоната кулоновская эффективность циклирования после некоторого снижения на начальных циклах плавно возрастает, достигая 75%. В электролитах на основе сульфолана зависимость кулоновской эффективности циклирования от количества циклов имеет более сложную форму. Первоначально она возрастает, затем снижается и вновь начинает возрастать, достигая к 30-му циклу 52%. Отметим, что кулоновская эффективность циклирования лития на электроде из нержавеющей стали в электролитах на основе пропиленкарбоната существенно выше, чем в электролитах на основе сульфолана.

При дефектации ячеек после циклирования на поверхности рабочих электродов из нержавеющей стали во всех случаях наблюдался пористый осадок серого цвета (рис. 5). В случае электролитного раствора на основе сульфолана толщина осадка составляла  $\sim 200 \text{ мкм}$ , а пропиленкарбона-



**Рис. 4.** Изменение средних значений напряжений катодных и анодных процессов с количеством циклов (а) и кулоновская эффективность циклирования лития на нержавеющей стали (б) в 1 М растворах  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане (1) и пропиленкарбонате (2). Условия циклирования:  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $Q_{\text{катод. ос}} = 0.5 \text{ MA ч/cm}^2$ ;  $t = 30^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.** Фото рабочего стального электрода с образованным осадком (слева) и микрофотография (масштаб 1 : 15) центральной части электрода (справа) после 30 циклов катодно-анодной поляризации в 1 М растворе  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане.

та  $\sim 100 \text{ мкм}$ . Эти осадки представляли собой смесь электрохимически неактивного металлического лития с продуктами разложения электролитных растворов. Вспомогательные литиевые электроды, вне зависимости от природы электролитного растворителя, были покрыты тонкой пленкой серого цвета толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$ .

Сепараторы во всех ячейках были визуально полупрозрачными, что указывало на частичную деструкцию части электролитного растворителя.

В табл. 1 суммировано оцененное количество сульфолана и пропиленкарбоната, прореагировавшего с литием, в расчете на единицу поверхности рабочего электрода и на общее количество электричества, прошедшего через ячейки при катодно/анодном циклировании.

Следует иметь в виду, что фазовый состав продуктов разложения сульфолана и пропиленкарбоната различаются. Так, сульфолан восстано-

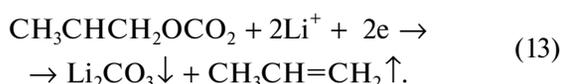
**Таблица 1.** Количество сульфолана и пропиленкарбоната, прореагировавшего с литием в процессе циклирования ячеек Li|SS ( $i = 0.2 \text{ мА/см}^2$ ,  $Q_{\text{катод. ос}} = 0.5 \text{ мА ч/см}^2$ , количество циклов = 30,  $t = 30^\circ\text{C}$ )

Электролитная система	$\Sigma Q$ , мА ч/см <sup>2</sup>	Количество растворителя, прореагировавшего с литием		
		г/см <sup>2</sup>	$\times 10^{-3}$ , моль/см <sup>2</sup>	$\times 10^{-6}$ , моль/(мА ч)
1 М раствор LiClO <sub>4</sub> в сульфолане	21.2	0.0132	0.111	5.2
1 М раствор LiClO <sub>4</sub> в пропиленкарбонате	24.3	0.0768	0.075	3.3

ливається с образованием нелетучих продуктов (уравнения (10)–(12)) [5]:



Восстановление пропиленкарбоната происходит с образованием летучих продуктов (уравнение (13) [11, 12]):



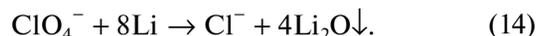
Состав катодных осадков лития, определенный через 30 циклов, представлен в табл. 2 и на рис. 6.

**Таблица 2.** Состав катодных осадков на электроде из нержавеющей стали, образовавшихся при катодном осаждении из 1 М растворов LiClO<sub>4</sub> в сульфолане и пропиленкарбонате ( $i = 0.2 \text{ мА/см}^2$ ,  $Q_{\text{катод. ос}} = 0.5 \text{ мА ч/см}^2$ , количество циклов = 30,  $\Sigma Q_{\text{катод. ос}} = 15 \text{ мА ч/см}^2$ ,  $t = 30^\circ\text{C}$ )

Форма лития	Количество лития		
	$\times 10^{-3}$ , г/см <sup>2</sup>	$\times 10^{-3}$ , моль/см <sup>2</sup>	%
	1 М раствор LiClO <sub>4</sub> в сульфолане		
Li <sub>act</sub>	1.58	0.229	41
Li <sub>inact</sub>	1.40	0.203	36
Li <sub>chem</sub>	0.90	0.130	23
	1 М раствор LiClO <sub>4</sub> в пропиленкарбонате		
Li <sub>act</sub>	2.41	0.349	62
Li <sub>inact</sub>	0.85	0.123	22
Li <sub>chem</sub>	0.62	0.089	16

Мольное отношение прореагировавших растворителей и лития близки и составляют для сульфоланового электролита 0.85, а для электролита на основе пропиленкарбоната – 0.84. Однако в расчете на общее количество электричества, пропущенного через ячейку в процессе циклирования, скорость разложения сульфолана в 1.5 раза выше скорости разложения пропиленкарбоната (табл. 1).

Заниженное значение соотношения прореагировавший растворитель–свежеобразованный литий может быть объяснено взаимодействием свежесаженного лития не только с растворителем, но и с анионом соли, в результате которого образуется оксид лития (уравнение (14)) [5]:



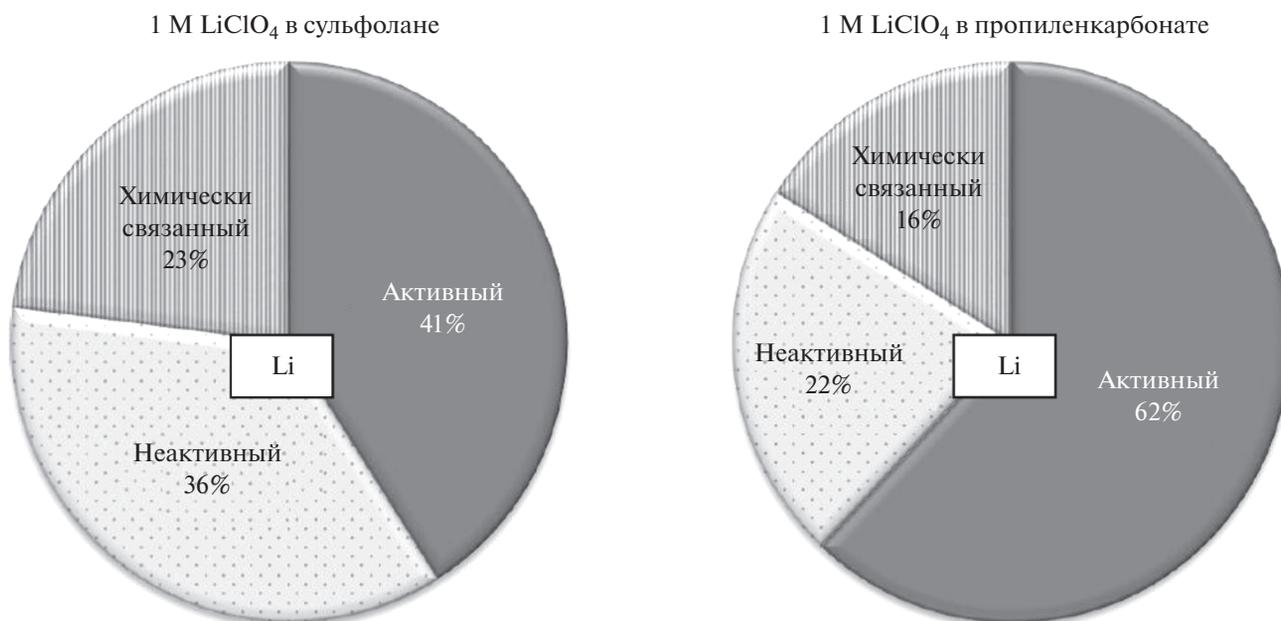
Поэтому катодный осадок может представлять собой смесь продуктов взаимодействия свежесаженного лития с растворителем и солью.

С учетом возможных ошибок определения, полученные данные дают основание полагать, что, вне зависимости от природы электролитного растворителя, взаимодействие компонентов электролитной системы со свежесаженным литием происходит в мольном соотношении 1 : 1.

Сравнивая результаты анализа состава катодных осадков, образующихся в электролитных системах на основе различных растворителей, можно заключить, что пропиленкарбонат при взаимодействии со свежесозданным металлическим литием образует на его поверхности поверхностные пленки с лучшими защитными свойствами, чем сульфолан. Это приводит к меньшей скорости его взаимодействия с металлическим литием, увеличению кулоновской эффективности и длительности циклирования литиевого электрода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод количественного определения различных форм лития в катодных осадках, образующихся на электроде из нержавеющей стали в процессе катодно-анодного циклирования. Метод основан на измерении давления в барометрической ячейке в результате образования во-



**Рис. 6.** Диаграммы состава катодных осадков, образовавшихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1 М растворах LiClO<sub>4</sub> в сульфолане и пропиленкарбонате в течение 30 циклов. Условия циклирования:  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $Q_{\text{катод. ос}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$ ;  $t = 30^\circ\text{C}$ .

дорода, выделяющегося при взаимодействии электрохимически неактивного металлического лития с протонсодержащим растворителем.

Определено количество и соотношение электрохимически активного металлического лития, электрохимически неактивного металлического лития и химически связанного лития в составе катодных осадков, образующихся на стальном электроде в процессе гальваностатического циклирования в растворах LiClO<sub>4</sub> в сульфолане и пропиленкарбонате.

Предложен метод оценки количества электролитного растворителя, прореагировавшего в химических реакциях с металлическим литием. Установлено, что, вне зависимости от природы растворителя, мольное соотношение прореагировавший растворитель—свежеобразованный литий лежит в диапазоне 0.84–0.85. Предполагается, что взаимодействие свежеобразованного металлического лития с электролитными растворителями происходит в мольном соотношении 1 : 1. Заниженное значение соотношения прореагировавший растворитель—свежеобразованный литий может быть объяснено взаимодействием свежеосажденного лития с анионом соли, в результате которого образуется оксид лития.

Пропиленкарбонат при взаимодействии со свежеобразованным металлическим литием образует поверхностные пленки с лучшими защитными свойствами, чем сульфолан, что приводит к уменьшению скорости его взаимодействия с ме-

таллическим литием, увеличению кулоновской эффективности и длительности циклирования литиевого электрода.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № AAAA-A20-120012090022-1 “Развитие методов повышения эффективности аккумулирования электрической энергии в электрохимических системах различного типа. Разработка новых электролитов и электродных материалов для суперконденсаторов, литиевых и литий-ионных аккумуляторов, повышающих их удельную энергию, мощность и длительность эксплуатации” и по теме № 122031400252-2 (порядковый номер FMRS-2022-0019) “Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии”.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu, R., Cheng, X.-B., Yan, C., Zhang, X.-Q., Xiao, Y., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., and Zhang, Q., Artificial Interphases for Highly Stable Lithium Metal Anode, *Matter.*, 2019, vol. 1, no. 2, p. 317. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.016>

2. Mercier-Guyona, B., Chavillon, B., Mayousse, E., Le Comte, A., Reynier, Y., and Barchasz, C., Influence of electrolyte composition on high energy lithium metal cells, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 350, p. 115321. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115321>
3. Chen, K.-H., Wood, K.N., Kazyak, E., LePage, W.S., Davis, A.L., Sanchez, A.J., and Dasgupta, N.P., Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 11671. <https://doi.org/10.1039/C7TA00371D>
4. Li, Z., Huang, J., Liaw, B.Y., Metzler, V., and Zhang, J., A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 254, p. 168. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>
5. *Nonaqueous electrochemistry*, Ed. Aurbach, D. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1999. 602 p.
6. Aryanfar, A., Brooks, D.J., Colussi, A.J., and Hoffmann, M.R., Quantifying the dependence of dead lithium losses on the cycling period in lithium metal batteries, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, vol. 16, p. 24965. <https://doi.org/10.1039/C4CP03590A>
7. Fang, C., Li, J., Zhang, M., Zhang, Y., Yang, F., Lee, J.Z., Lee, M.-H., Alvarado, J., Schroeder, M.A., Yang, Y., Lu, B., Williams, N., Ceja, M., Yang, L., Cai, M., Gu, J., Xu, K., Wang, X., and Meng, Y.S., Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries, *Nature*, 2019, vol. 572, p. 511. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1481-z>
8. Hsieh, Y.-C., Leißing, M., Nowak, S., Hwang, B.-J., Winter, M., and Brunklaus, G., Quantification of Dead Lithium via In Situ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Cell Reports Physical Science*, 2020, vol. 1, no. 8, p. 100139. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100139>
9. Aurbach, D., Zinigrad, E., Teller, H., and Dan, P., Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 4, p. 1274. <https://doi.org/10.1149/1.1393349>
10. Aurbach, D., Zinigrad, E., Teller, H., Cohen, Y., Salitra, G., Yamin, H., Dan, P., and Elster, E., Attempts to Improve the Behavior of Li Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 3, p. L6. <https://doi.org/10.1149/1.1554419>
11. Eggert, G. and Heitbaum, J., Electrochemical reactions of propylenecarbonate and electrolytes solved therein – a DEMS study, *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, no. 11, p. 1443. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)87057-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)87057-8)
12. Mogi, R., Inaba, M., Iriyama, Y., Abe, T., and Ogumi, Z., Study of the Decomposition of Propylene Carbonate on Lithium Metal Surface by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectroscopy, *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 3, p. 814. <https://doi.org/10.1021/la026299b>

УДК 544.65;621.355.9

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР С ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2022 г. Д. Ю. Грызлов<sup>а</sup>, А. Ю. Рычагов<sup>а</sup>, Т. Л. Кулова<sup>а</sup>, А. М. Скундин<sup>а</sup>\*, В. Н. Андреев<sup>а</sup>, Ф. А. Ворошилов<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

<sup>б</sup>Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: askundin@mail.ru

\*\*e-mail: k43@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Методом циклической вольтамперометрии и импедансометрии изучено поведение симметричного суперконденсатора с электродами из активированной углеродной ткани в электролите на основе раствора ионной жидкости ( $C_8H_{15}N_2PF_6$ ) в безводном HF в диапазоне температур от  $-65$  до  $+25^\circ\text{C}$ . Измерения проводились в герметичной тefлоновой ячейке. Показано, что емкость такого конденсатора существенно превышает емкость конденсаторов с традиционными органическими растворителями. При понижении температуры наблюдается незначительное снижение емкости и заметный рост рабочего окна потенциалов. Увеличение полного внутреннего сопротивления ячейки при низких температурах в основном определяются вкладом специфической адсорбции сольватированных  $F^-$ -ионов.

**Ключевые слова:** суперконденсатор, низкотемпературный растворитель, ионная жидкость, безводный HF

DOI: 10.31857/S0424857022090079

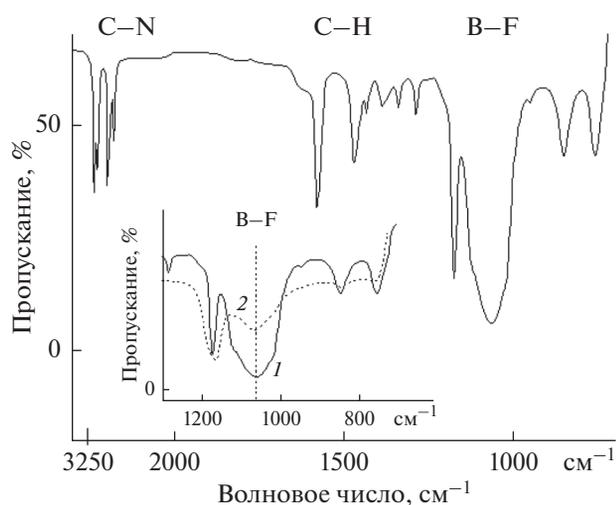
### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особенно актуальной стала проблема создания накопителей энергии, работоспособных при низких температурах. Наиболее привлекательными накопителями энергии являются суперконденсаторы, в частности, псевдоконденсаторы с электродами на основе углеродных материалов. Емкость таких устройств определяется как емкостью ионного двойного электрического слоя, так и псевдоемкостью, обусловленной редокс-превращениями функциональных групп на поверхности углерода [1–4]. Псевдоконденсаторы с водными электролитами работоспособны в температурном диапазоне примерно от  $-20$  до  $+80^\circ\text{C}$ . Максимальное рабочее напряжение таких псевдоконденсаторов не превышает 1.5 В, что определяется напряжением разложения воды. Именно поэтому большой интерес проявляется к псевдоконденсаторам с неводными электролитами, из которых особую группу составляют устройства с электролитами, содержащими ионные жидкости (ИЖ) [5–12]. В предыдущей работе [13] был исследован симметричный псевдоконденсатор, в котором в качестве электролита был использован раствор ИЖ (тетрафторборат 1-бу-

тил-3-метилимидазолия) в хладоагенте (дифторхлорметане), а электроды были изготовлены из активированной углеродной ткани SN-900. Поскольку температура кипения дифторхлорметана составляет  $-40.85^\circ\text{C}$  и упругость паров над электролитом даже при комнатной температуре достаточно высока, корпусом псевдоконденсатора, описанного в [13], был автоклав, рассчитанный на давление 600 атм. В настоящей работе исследована возможность использования безводного фтористого водорода в качестве растворителя ИЖ, что позволило отказаться от аппаратуры высокого давления (температура кипения фтористого водорода составляет  $19.54^\circ\text{C}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления электролита ИЖ (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, Aldrich) во фторопластовой пробирке насыщали фтористым водородом при температуре  $15^\circ\text{C}$ . Затем полученный раствор нагревали до температуры  $35^\circ\text{C}$  для испарения части фтористого водорода. Окончательно электролит представлял из себя раствор ИЖ с концентрацией 53%. Для сравнения прово-



**Рис. 1.** ИК-спектр (на пропускание) ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия. На врезке показано влияние HF на спектральную область тетрафторбората: 1 – чистая ионная жидкость; 2 – ионная жидкость в присутствии HF.

дили измерения с традиционным электролитом – раствором той же ИЖ в ацетонитриле.

Для оценки взаимодействия аниона тетрафторбората с фтористым водородом проводили ИК-исследование с использованием спектрометра FTIR-8101 компании Shimadzu (Япония).

Электрохимические измерения проводили в фторопластовой ячейке с одинаковыми электродами из активированной углеродной ткани СН-900 производства компании Курар, Япония (такой же, как в работе [10]). Основными преимуществами данных электродов является их беззольность и низкое содержание кислорода. Площадь удельной поверхности СН-900 составляет около 1500 м<sup>2</sup>/г и определяется, в основном, микропорами. В качестве сепаратора использовали гидрофильную пленку из пористого фторопласта толщиной 50 мкм. Токоподвод к электродам обеспечивался прижимом графитовых стержней. Конструкция ячейки подробно описана в [14]. Сборку ячейки проводили в перчаточном боксе (ООО “Спектроскопические системы”, Россия), наполненном аргоном. Циклические вольтамперограммы снимали на потенциостате фирмы “Элинс” (Черноголовка, Россия). Импедансные и потенциодинамические измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Измерения при пониженной температуре проводили с использованием климатической камеры КТХ-74-65/165 (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

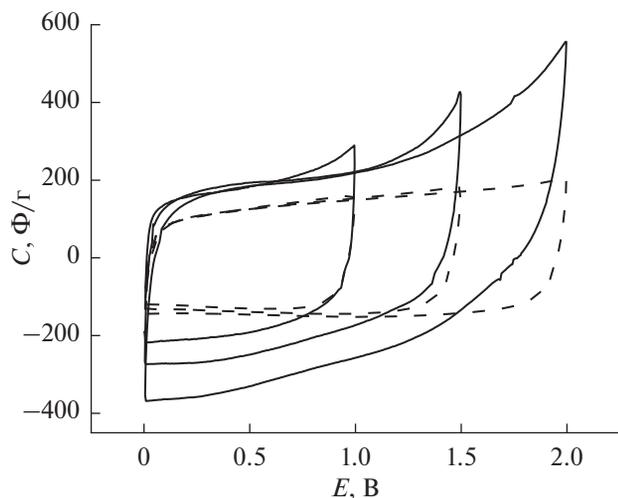
Фтористый водород является полярным растворителем, его диэлектрическая постоянная составляет 84. Поэтому такая соль как ИЖ, имеющая крупные катионы, хорошо растворяется в HF, и возможно создание растворов с любой концентрацией. Безводный HF в чистом виде имеет относительно низкую степень диссоциации (близкую к степени диссоциации воды) и, как следствие, низкую собственную ионную проводимость. В отличие от воды HF обладает значительным окном электрохимической стабильности, обусловленным высоким потенциалом (более 3 В) окисления HF до элементарного фтора. Однако еще до начала выделения элементарного фтора, на электродах на основе активированных углей может происходить процесс электрофторирования углерода, что будет ограничивать максимальное напряжение суперконденсаторов с таким растворителем.

На рис. 1 показан ИК-спектр чистого тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия и характерная область частот, для которой наблюдается заметное влияние HF на полосы, относящиеся к пропусканию тетрафторбората. Если для крупного органического иона имидазолия влиянием сольватации на характеристики спектра можно пренебречь, то область валентных колебаний тетрафторборат-иона показывает снижение интенсивности полос пропускания. По всей видимости сольватация тетрафторбората молекулярным фтороводородом приводит к снижению интенсивности валентных колебаний связи В–F (около 1060 см<sup>-1</sup>) и соответствующих ей обертонов. Сольватация должна приводить к повышению стабильности аниона и снижению вероятности гидролиза при попадании воды в электролит. Полоса (около 1170 см<sup>-1</sup>), сохраняющая стабильность, вероятнее всего относится к деформационным колебаниям С–Н-связи в имидазольном кольце.

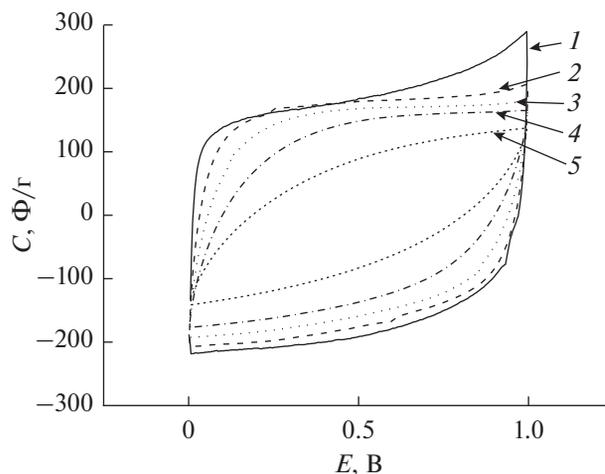
На рис. 2 приведено сравнение вольтфарадограмм, полученных с использованием растворов ИЖ в фтористом водороде и в ацетонитриле при скорости развертки напряжения 10 мВ/с и комнатной температуре. Вольтфарадограммы (зависимости удельной емкости  $C$  от потенциала  $E$ ) получали пересчетом из обычных вольтамперограмм (зависимостей тока  $i$  от потенциала при линейной развертке потенциала со скоростью  $v$  на электроде с массой  $m$ ) по уравнению:

$$C = i/vm.$$

Как видно, при использовании электролита на основе ацетонитрила вольтфарадограммы при всех диапазонах развертки напряжения отражают почти идеальные емкостные свойства без признаков фарадеевских процессов. Емкость суперкон-



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы суперконденсаторов с растворами ИЖ в безводном фтористом водороде (сплошные кривые) и в ацетонитриле (пунктир) при разных диапазонах развертки напряжения. Скорость развертки напряжения 10 мВ/с.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы для конденсатора с электролитом на основе фтористого водорода при комнатной температуре и скоростях развертки напряжения, мВ/с: 1 – 10, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 250.

денсатора с электролитом на основе фтористого водорода заметно больше, и это превышение увеличивается с расширением диапазона развертки напряжения. Различие измеряемых емкостей может быть обусловлено как разными размерами сольватных оболочек ионов тетрафторбората, так и различиями в диэлектрических проницаемостях ацетонитрила (38.8) и фтористого водорода. Кроме того, окно рабочих напряжений при использовании фтороводорода оказывается ниже вследствие высокой специфической адсорбции HF и возможных процессов электрофторирования. Адсорбция HF и фторирование углерода могут иметь частично обратимый характер. Вклад pseudocapacitance этих процессов хорошо заметен при напряжениях выше 1 В.

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы для суперконденсатора с электролитом на основе фтористого водорода при комнатной температуре и при изменении скорости развертки напряжения от 10 до 250 мВ/с.

Видно, что с ростом скорости развертки напряжения происходит сложная эволюция формы вольтамперограмм – снижается вклад pseudocapacitance (что связано с ограниченной скоростью адсорбции) и увеличивается резистивных характеристик кривой [15].

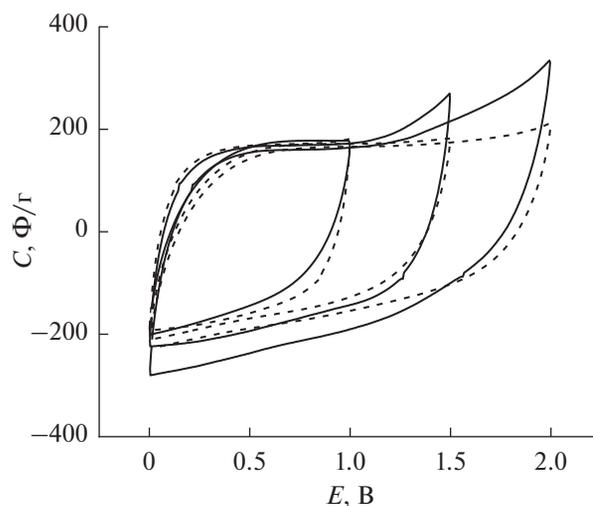
Рисунок 4 наглядно показывает, как влияет изменение температуры на характер вольтамперограмм для конденсатора с электролитом на основе фтористого водорода.

Видно, что снижение температуры от комнатной до  $-65^{\circ}\text{C}$  практически не сказалось на емкости ионного двойного слоя, но привело к замет-

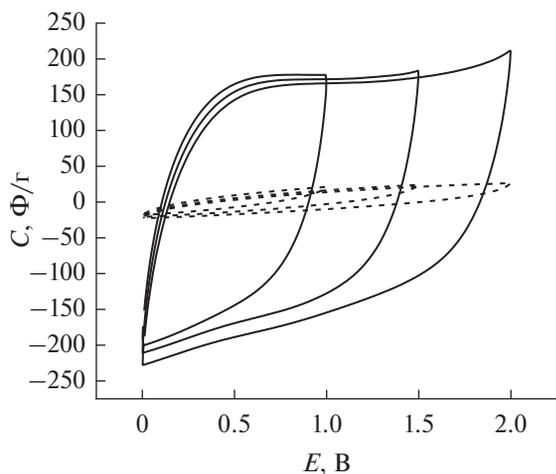
ному снижению pseudocapacitance в связи с замедлением процессов адсорбции.

Очень показательным сопоставлением низкотемпературных емкостных характеристик суперконденсаторов с электролитами на основе фтористого водорода и ацетонитрила (рис. 5).

Если при комнатной температуре емкость ионного двойного слоя в электролите на основе фтористого водорода превышает емкость в электролите на основе ацетонитрила всего в 1.5–2 раза, то при температуре  $-65^{\circ}\text{C}$  емкость в электро-

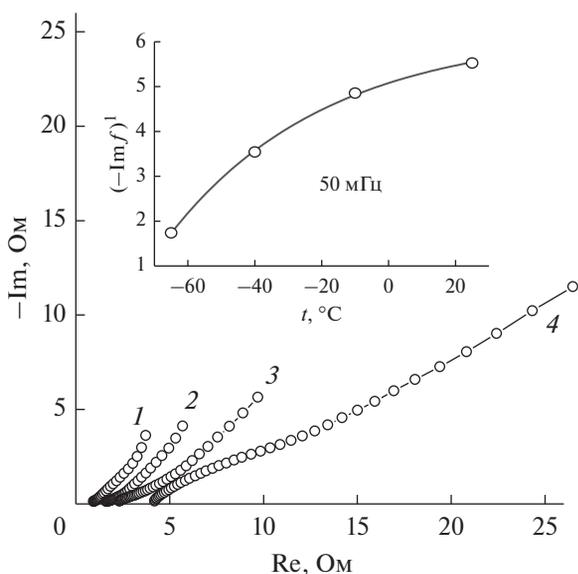


**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы суперконденсатора с электролитом на основе фтористого водорода при температурах  $+20^{\circ}\text{C}$  (сплошные кривые) и  $-65^{\circ}\text{C}$  (пунктир) и разных диапазонах развертки напряжения.



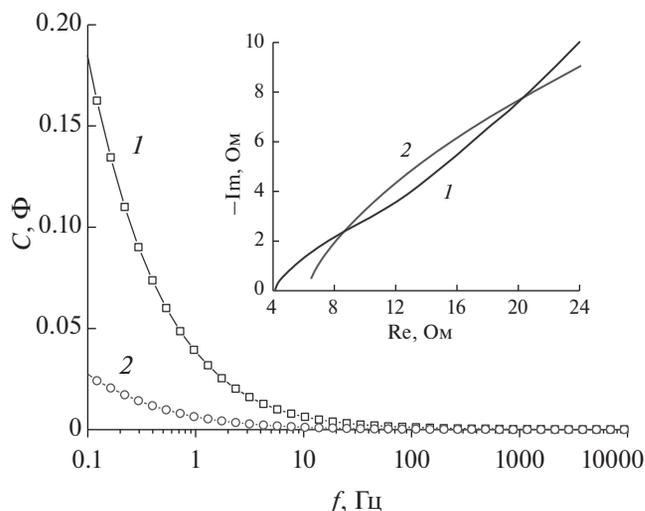
**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы для суперконденсаторов с электролитами на основе фтористого водорода (сплошные кривые) и ацетонитрила (пунктир) при температуре  $-65^{\circ}\text{C}$  и разных диапазонах развертки напряжения. Скорость развертки напряжения  $10\text{ мВ/с}$ .

лите на основе фтористого водорода почти на порядок превышает емкость в электролите на основе ацетонитрила. Этот эффект, несомненно, связан с различием в диэлектрических свойствах фтористого водорода и ацетонитрила, и наглядно показывает преимущества суперконденсатора с электролитом на основе фтористого водорода при низких температурах.



**Рис. 6.** Диаграмма Найквиста (от  $10\text{ кГц}$  до  $50\text{ мГц}$ , с амплитудой  $10\text{ мВ}$ ) для ячейки при напряжении  $0\text{ В}$ , с электролитом на основе ИЖ в безводном HF для разных температур,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 –  $25$ ; 2 –  $-10$ ; 3 –  $-40$ ; 4 –  $-65$ . На вкладке показана зависимость емкостной характеристики от температуры при  $50\text{ мГц}$ .

На рис. 6 приведены импедансные диаграммы ячейки, полученные при напряжении  $0\text{ В}$  и температурах от  $-65$  до  $+25^{\circ}\text{C}$ . Видно, что дифференциальная емкость (измеренная при амплитуде  $10\text{ мВ}$ ) демонстрирует резкое падение при снижении температуры. Учитывая, что емкости, полученные по данным циклической вольтамперометрии, мало зависят от температуры, можно сделать предположение о росте влияния специфических адсорбционных свойств сольватированных ионов на процессы перезарядки двойного слоя. В результате чего, для изменения плотности заряда двойного слоя требуются большие времена и амплитуды поляризации. Снижение температуры также может приводить к значительному транспортному торможению крупных катионов имидазолия в микропорах активированной углеродной ткани. Основным фактором, влияющим на снижение емкостной составляющей импеданса, является рост поляризационного сопротивления, выраженный в резком увеличении наклона диаграмм Найквиста (рис. 6). Для понимания механизма торможения перезарядки двойного слоя при низких температурах представляет интерес сравнение импеданса концентрированной плавиковой кислоты и электролита на основе ИЖ в безводном HF (рис. 7). Для высокочастотной области емкостные составляющие и величины поляризационных сопротивлений в этих электролитах практически не отличаются, показывая близкий наклон спектров импеданса. Однако уже при средних частотах емкость в плавиковой кислоте (находящейся на границе замерзания) оказывается значительно ниже исследуемого электроли-



**Рис. 7.** Сравнение зависимости емкости от частоты при температуре  $-65^{\circ}\text{C}$  для: 1 – ИЖ в безводном HF; 2 – концентрированной плавиковой кислоты. На вкладке показано сравнение высокочастотной области спектров импеданса.

та. Такое поведение подтверждает предположение о преимущественном влиянии специфической адсорбции HF на процессы торможения перезарядки двойного слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование раствора ионной жидкости в безводном HF в качестве электролита в симметричном суперконденсаторе позволяет расширить как температурный интервал работоспособности суперконденсатора, так и увеличить рабочее окно напряжения по сравнению с плавиковой кислотой. В работе применен, в частности, 53%-ный раствор тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия в безводном HF в качестве электролита и электроды из активированной углеродной ткани CN-900. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что с понижением температуры незначительно снижается емкостная составляющая, но расширяется рабочее окно напряжений. Отмечено, что при низких температурах возрастает резистивная составляющая суперконденсатора, определяемая специфическими адсорбционными свойствами HF.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar, Y., Rawal, S., Joshi, B., and Hashmi, S.A., Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 667.
2. Xie, S., Liu, S., Cheng, P.F., and Lu, X., Recent Advances toward Achieving High-Performance Carbon-Fiber Materials for Supercapacitors, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, p. 571.
3. Liu, C.-F., Liu, Y.-C., Yi, T.-Y., and Hu, C.-C., Carbon materials for high-voltage supercapacitors, *Carbon*, 2019, vol. 145, p. 529.
4. Ciszewski, M., Koszorek, A., Radko, T., Szatkowski, P., and Janas, D., Review of the Selected Carbon-Based Materials for Symmetric Supercapacitor Application, *J. Electron. Mater.*, 2019, vol. 48, p. 717.
5. McEwen, A.B., Ngo, H.L., LeCompte, K., and Goldman, J.L., Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1687.
6. Balducci, A., Bardi, U., Caporali, S., Mastragostino, M., and Soavi, F., Ionic liquids for hybrid supercapacitors, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 566.
7. Sato, T., Masuda, G., and Takagi, K., Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 3603.
8. Tee, E., Tallo, I., Thomberg, T., Jänes, A., and Lust, E., Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A1317.
9. Salanne, M., Ionic Liquids for Supercapacitor Applications, *Top. Curr. Chem.*, 2017, vol. 375, article no. 63.
10. Liu, W., Yan, X., Lang, J., and Xue, Q., Electrochemical behavior of graphene nanosheets in alkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid electrolytes: influences of organic solvents and the alkyl chains, *J. Mat. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 13205.
11. Frackowiak, E., Lota, G., and Pernak, J., Room-temperature phosphonium ionic liquids for supercapacitor application, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, article no. 164104.
12. Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P., and Ma, Y., High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon*, 2011, vol. 49, p. 573.
13. Грызлов, Д.Ю., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Андреев, В.Н., Мельников, В.П., Калинин, В.Н. Двойнослойный суперконденсатор для широкого интервала температур. *Электрохим. энергетика*. 2019. Т. 19. С. 141.
14. Рычагов, А.Ю., Вольфович, Ю.М. Малообратимые процессы заряжения на высокодисперсных углеродных электродах. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 323. [Rychagov, A.Yu. and Volfkovich, Yu.M., Low-reversible charging processes on highly dispersed carbon electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 304.]
15. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Циклическая вольтамперометрия суперконденсаторов с простейшей эквивалентной схемой. *Изв. Академии наук, сер. хим.* 2020. № 9. С. 1672. [Kulova, T.L. and Skundin, A.M., Cyclic voltammetry of supercapacitors with the simplest equivalent circuit, *Russ. Chem. Bull. Intern. Ed.*, 2020, vol. 69, p. 1672.]

УДК 541.138

## ХОЛОДНОКАТАНЫЕ БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ С МЕДЬЮ И РУТЕНИЕМ: ВНЕДРЕНИЕ И ЭКСТРАКЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

© 2022 г. А. И. Федосеева<sup>а</sup>, Н. Б. Морозова<sup>а, \*</sup>, А. И. Донцов<sup>а, б</sup>,  
О. А. Козадеров<sup>а</sup>, А. В. Введенский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Россия

<sup>б</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, Россия

\*e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 02.02.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Влияние отжига и химического состава сплавов палладия с медью (57 ат. % Cu) и рутением (6 ат. % Ru), полученных методом холодной прокатки, на процессы инжекции и экстракции атомарного водорода в водном растворе 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изучено методом двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. Близкие значения параметров водородопроницаемости, найденные по катодным и анодным хроноамперограммам, свидетельствуют о низком уровне дефектности структуры сплава. Установлено, что выбор математической модели для обработки результатов хроноамперометрии определяется толщиной изучаемых образцов сплавов. Модель конечной толщины применима при условии, что толщина образцов не превышает 10 мкм. Предварительный отжиг образцов приводит к снижению водородопроницаемости и увеличению эффективных констант скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода. При этом палладиево-рутениевый сплав отличается более высокой скоростью диффузионного массопереноса, тогда как медно-палладиевый сплав характеризуется повышенными значениями кинетических параметров переноса атомарного водорода.

**Ключевые слова:** катодно-анодная хроноамперометрия, сплавы систем палладий–медь, палладий–рутений, холодная прокатка, β-фаза твердого раствора, ОЦК-решетка, атомарный водород, катодная инжекция, анодная экстракция, водородопроницаемость

DOI: 10.31857/S0424857022090055

### ВВЕДЕНИЕ

В низкотемпературном топливном элементе с анодным катализатором на основе платины используется особо чистое водородное топливо, практически полностью лишенное примесей, которые могут сильно отравлять поверхность электрокатализаторов [1]. Перспективными материалами для изготовления мембран для глубокой очистки водорода является Pd [2, 3] и его сплавы [4–6]. Переход от чистого металлического палладия к сплавам обеспечивает более высокую водородопроницаемость, лучшую коррозионную стойкость, а также низкую стоимость мембраны. Кроме того, мембраны из палладия подвергаются охрупчиванию в ходе фильтрации газовых смесей, содержащих водород [7]. Накопление водорода с последующим образованием гидридов в объеме металла может приводить к разрушению мембранного материала, сформированного на основе Pd, поэтому для увеличения срока службы мембран проводят легирование палладия различ-

ными химическими элементами, такими как Cu, Ru, Ag, Y, Au, In [8, 9].

Наиболее высокой водородопроницаемостью обладают сплавы палладия с медью (атомная доля палладия  $X_{Pd} = 30–55$  ат. % [10, 11]) и рутением ( $X_{Pd} = 87–99$  ат. % [8]). В данной работе исследованы сплавы Pd–57Cu и Pd–6Ru, которые обладают оптимальной водородопроницаемостью в рамках соответствующей бинарной металлической системы. Указанные системы устойчивы к охрупчиванию, а также отравлению серой [12, 13], что немаловажно при очистке водородсодержащих газовых смесей, получаемых из углеводородного топлива. Недостатки медно-палладиевых сплавов связаны с наличием эффекта дегазации и сопряженными с ним самопроизвольными многостадийными переходами между α- и β-твердыми растворами [14]. В свою очередь, палладиево-рутениевые сплавы устойчивы к рекристаллизации Pd [15], характеризуются незначительным уменьшением концентрации богатой

водородом  $\beta$ -фазы со временем, что дает им большее преимущество по сравнению с медно-палладиевыми сплавами. Отжиг изучаемых в работе образцов, полученных методом холодной прокатки, приводит к рекристаллизации сплавов, увеличению размеров зерен и уменьшению количества дефектов структуры, что в совокупности, как предполагается, способствует увеличению водородопроницаемости сплавов обеих систем [16–18].

Определение параметров водородопроницаемости исследуемых образцов в работе проводили методом двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. Данный метод позволяет за короткий катодный полупериод, не превышающий обычно 10 с, провести инъекцию атомарного водорода вглубь металлических образцов, а за анодный полупериод – экстракцию H из объема сплава.

Цель работы: выявление роли предварительного термического отжига и химического состава сплавов Pd–57Cu и Pd–6Ru в процессах внедрения и ионизации атомарного водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Образцы, растворы, аппаратура.** Исследуемые медно-палладиевые (57 ат. % Cu) и палладиево-рутениевые (6 ат. % Ru) сплавы получены методом холодной прокатки. Толщина ( $L$ ) исследуемых фольг составляла 20 и 24 мкм для Pd–Cu и 30 мкм для Pd–Ru. Последовательность изготовления образцов фольг состава Pd–57Cu и Pd–6Ru в процессе прокатки состоит из нескольких этапов<sup>1</sup>. Исходную заготовку слитка сплава отжигали для гомогенизации твердого раствора при температуре 1000°C в течение 5 ч в вакууме  $6 \times 10^{-3}$  Па. При прокатке до толщины 2 мм нагревание проводили после каждого прохода. По мере уменьшения сечения заготовки температуру нагревания снижали, на последнем проходе – до 850°C. Перепад температур в рабочей зоне печи не превышал 5°C. Холодную прокатку до 20 мкм проводили на двадцативалковом стане (с использованием валков диаметром 8 мм). Перед прокаткой полосу толщиной 100 мкм отжигали в вакууме при 850–900°C в течение 30 мин. Прокатку до толщины 20 мкм проводили с суммарной степенью обжатия 40–42% за 6 проходов с промежуточными отжигами в вакуумной печи при 900°C в течение 20–30 мин. Один из катаных образцов предварительно отжигали при 850°C (в случае Pd–Cu) и при 500°C (в случае Pd–Ru). Образцы обеих систем представляли собой твердые растворы Pd–Cu или Pd–Ru.

Контроль фазового состава проводили методом рентгеновской дифрактометрии (РД, ARL

X'TRA с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК-1200 N (Швейцария)).

Процессы инъекции и экстракции атомарного водорода изучали с применением электрохимических методов циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в растворе 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ос. ч.), деарированном химически чистым аргонном. Подробное описание используемых методов представлено в [19, 20]. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Comptac. Значения потенциалов приведены по шкале стандартного водородного электрода (ст. в. э.). Плотность тока рассчитана на единицу видимой поверхности.

Наводороживание образцов проводили при катодном потенциале  $E_c = -0.08$  В в течение времени, равного  $t_c$ . Затем потенциал переключали на анодное значение  $E_a$ , соответствующее (согласно предварительно полученным вольтамперограммам) ионизации атомарного водорода. Потенциал  $E_a$  поддерживали в течение не менее 500 с до выхода плотности тока на стационарное значение  $i_a^\infty$ . Далее процедуру повторяли с другим значением параметра  $t_c$ , последовательно изменяя продолжительность наводороживания от 1 до 10 с. Это исключало возможность образования гидроксида палладия, поскольку отношение H/Pd в данных условиях в исследуемых образцах не превышало 0.022.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Обработку электрохимических данных проводили в рамках математических моделей, описывающих процессы инъекции и экстракции атомарного водорода. Использование модели конечной толщины характерно для тонких металлических образцов толщиной  $L$  [20]. За время наводороживания, не превышающее 10 с, атомы H успевают проделать путь вглубь образца, равный или превышающий  $L$ . Общее уравнение, описывающее катодный спад тока в режиме смешанной диффузионно-фазограничной кинетики, имеет вид:

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + \frac{F\bar{k} [c_{\text{H}}^s(\eta^c) - c_{\text{H}}^e]}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D_{\text{H}}}\right)} e^{-\frac{\bar{k}t}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D_{\text{H}}}\right)L}} \quad (1)$$

После ряда преобразований и с учетом, что  $(\bar{k}L/2D_{\text{H}}) \ll 1$ , когда значительно заторможен процесс внедрения водорода в пленку:

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + F\bar{k} [c_{\text{H}}^s(\eta^c) - c_{\text{H}}^e] e^{-\frac{\bar{k}t}{L}}, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Изготовление образцов сплавов палладия проведено в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова.

тогда как при  $(\bar{k}L/2D_H) \gg 1$  кинетика инъекции атомарного водорода диффузионная:

$$\begin{aligned} \ln[i_c(t; \eta^c) - i_c^\infty(\eta^c)] &= \\ &= \ln\left[\frac{2FD_H}{L}\left[c_{\bar{H}}^s(\eta^c) - c_{\bar{H}}^e\right] - \frac{2D_H t}{L^2}\right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии атомарного водорода в твердой фазе, далее обозначаемого как  $\bar{H}$ ,  $\bar{k}$  – эффективная константа скорости экстракции атомарного водорода,  $\Delta c_{\bar{H}} = [c_{\bar{H}}^s(\eta^c) - c_{\bar{H}}^e]$  – изменение концентрации  $\bar{H}$ , где  $c_{\bar{H}}^s$  – молярная концентрация  $\bar{H}$  в приповерхностном слое пленки, а  $c_{\bar{H}}^e$  – его равновесная концентрация в пленке. По величине отрезка, отсекаемого на оси ординат ( $a$ ), рассчитывали  $\Delta c_{\bar{H}} = \frac{e^a}{F\bar{k}}$ , а из наклона линейных зависимостей ( $b$ ) с привлечением (2) и (3) вычисляли значения  $\bar{k} = bL$  и  $D_H = \frac{bL^2}{2}$ .

Расчет эффективной константы фазограничного равновесия брутто-процесса сорбции  $K$  и эффективной константы скорости инъекции атомарного водорода  $\bar{k}$  проводили по формулам (4) и (5) соответственно:

$$K = \frac{K_D(\eta_c)}{D_H^{1/2}[\Theta_{\bar{H}}(\eta^c) - \Theta_{\bar{H}}^e]}, \quad (4)$$

$$K = \bar{k}/\bar{k}. \quad (5)$$

Здесь  $\Theta_{\bar{H}}(\eta^c)$  – степень заполнения внешней поверхности пленки атомарным водородом при катодном перенапряжении  $\eta^c$ ,  $\Theta_{\bar{H}}^e$  – равновесная степень заполнения поверхности пленки,  $K_D(\eta_c) = D_H^{1/2}\Delta c_{\bar{H}}$  – коэффициент водородопроницаемости, представляющий собой комплексный параметр. Величину  $[\Theta_{\bar{H}}(\eta^c) - \Theta_{\bar{H}}^e]$  определяли независимым способом из экспериментов по спаду потенциала после прекращения гальваностатической катодной поляризации [21].

Общее уравнение, описывающее полный анодный спад тока экстракции атомарного водорода, имеет вид:

$$\begin{aligned} i_a(t) &= i_a^\infty + \frac{2FD_H}{L}\left[c_{\bar{H}}^s(\eta^c) - c_{\bar{H}}^e\right] \times \\ &\times \left( e^{-\frac{\pi^2 D_H(t-t_c)}{4L^2}} - e^{-\frac{\pi^2 D_H(2t-t_c)}{4L^2}} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

При достаточно заметных значениях  $t$ , сопоставимых с  $t_c$ , для нахождения  $D_H$  используется упрощенное уравнение:

$$\ln\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) \approx -\frac{\pi^2 D_H(t-t_c)}{4L^2}. \quad (7)$$

Далее, с использованием полученного по (7) значения  $D_H$ , проводится графическая линеаризация полного уравнения (6), представленного в виде:

$$\begin{aligned} \ln[i_a(t) - i_a^\infty] &= \ln\left(\frac{2FD_H}{L}\left[c_{\bar{H}}^s(\eta^c) - c_{\bar{H}}^e\right]\right) + \\ &+ \ln\left(e^{-\frac{\pi^2 D_H(t-t_c)}{4L^2}} - e^{-\frac{\pi^2 D_H(2t-t_c)}{4L^2}}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Применение модели полубесконечной толщины характерно уже для металлических образцов, линейный размер которых  $L \gg (2Dt)^{1/2}$  [21]. При этом полный катодный спад тока описывается уравнением

$$i_c(t) = i_c^\infty + F\bar{k}\left(c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e\right) \exp\left(\frac{\bar{k}^2 t}{D_H}\right) \operatorname{erfc} \frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}}, \quad (9)$$

согласно которому  $i_c, t$ -кривые имеют два линейных участка, один из которых соответствует области малых времен (0–3 с), когда  $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}} \ll 1$ , и отвечает области фазограничной кинетики

$$i_c(t) = i_c(0) - F\bar{k}\left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e\right] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2} D_H^{1/2}}, \quad (10)$$

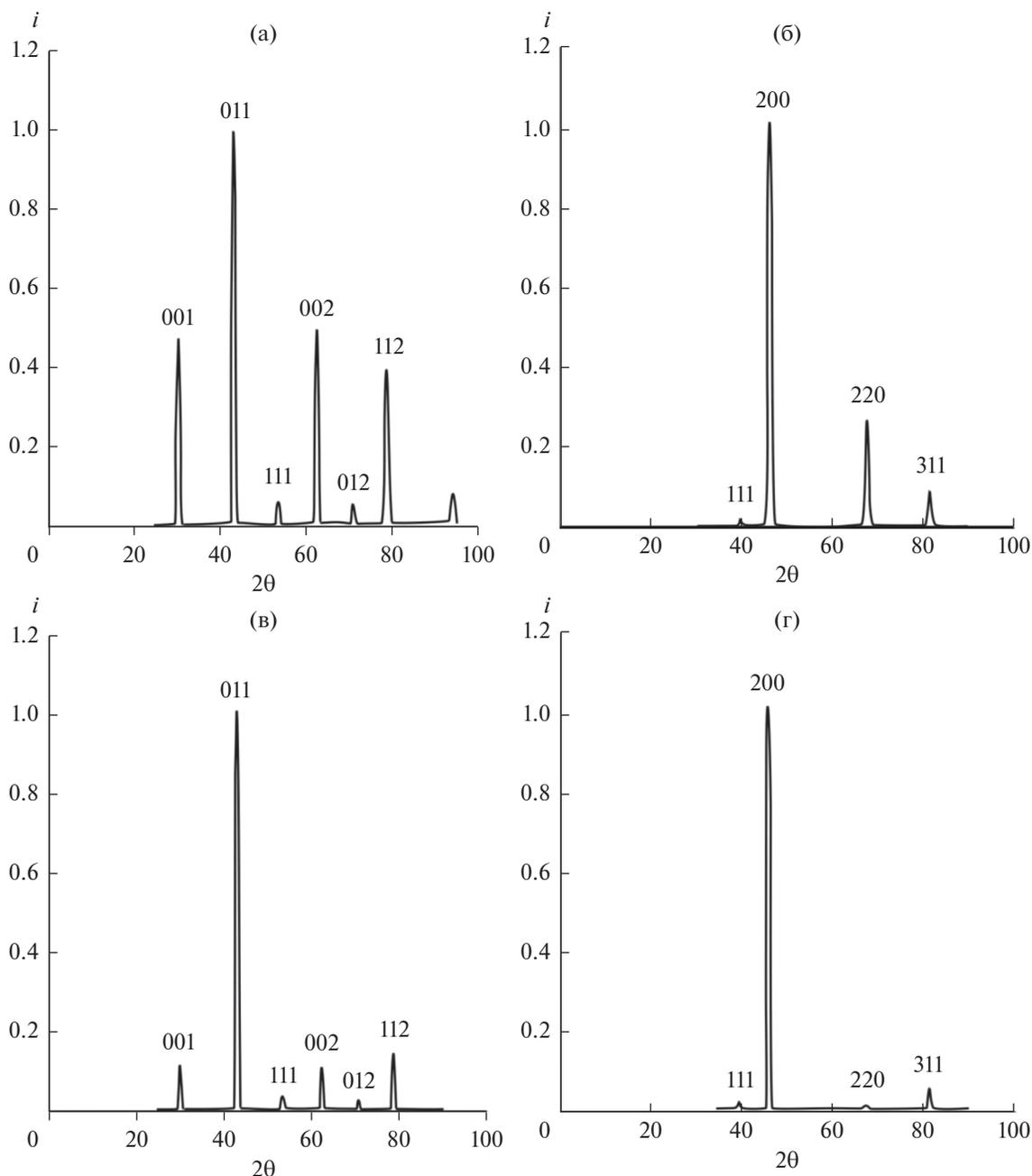
а второй – области диффузионной кинетики при  $t = 4–10$  с, когда  $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}} \gg 1$ , и уравнение (9) преобразуется в

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \quad (11)$$

Анодный спад тока ступенчатых хроноамперограмм в рамках модели полубесконечной толщины описывается уравнением

$$\begin{aligned} i_a(\tau) &= i_a^\infty - \frac{F\left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e\right]}{\pi^{1/2} t^{1/2}} D_H^{1/2} \left(1 - \frac{\bar{k}\pi^{1/2} t^{1/2}}{D_H^{1/2}}\right) \times \\ &\times \exp\left(\frac{\bar{k}^2 \tau}{D_H}\right) \operatorname{erfc} \frac{\bar{k}\tau}{D_H^{1/2}}, \end{aligned} \quad (12)$$

согласно которому  $i_a, t$ -кривые линеаризуются в координатах  $i_a - [1/(t-t_c)^{1/2} - 1/t^{1/2}]$ . Как и для случая модели конечной толщины, в силу более сложного теоретического решения уравнений, рассмотрен только случай смешанной твердофаз-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы, полученные на сплавах Pd–57Cu (а, в) и Pd–6Ru (б, г) без предварительного отжига (а, б) и после отжига (в, г).

но-диффузионной кинетики, реализующийся при больших временах

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right). \quad (13)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовый состав сплавов палладия

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов до и после

отжига. Образцы обоих сплавов имеют однофазную структуру:  $\beta$ -фаза твердого раствора Pd–57Cu со структурой типа CsCl ( $a = 0.296 \pm 0.001$  нм) и  $\alpha$ -твердый раствор Pd–6Ru с ГЦК структурой ( $a = 0.387 \pm 0.001$  нм) [22]. Для твердого раствора Pd–57Cu характерна аксиальная текстура [011], а для Pd–6Ru – [200].

В процессе отжига для образцов обоих сплавов происходит собирательная рекристаллизация и совершенствование структуры, о чем свидетельствует усиление текстуры [011] и [200] для твердо-

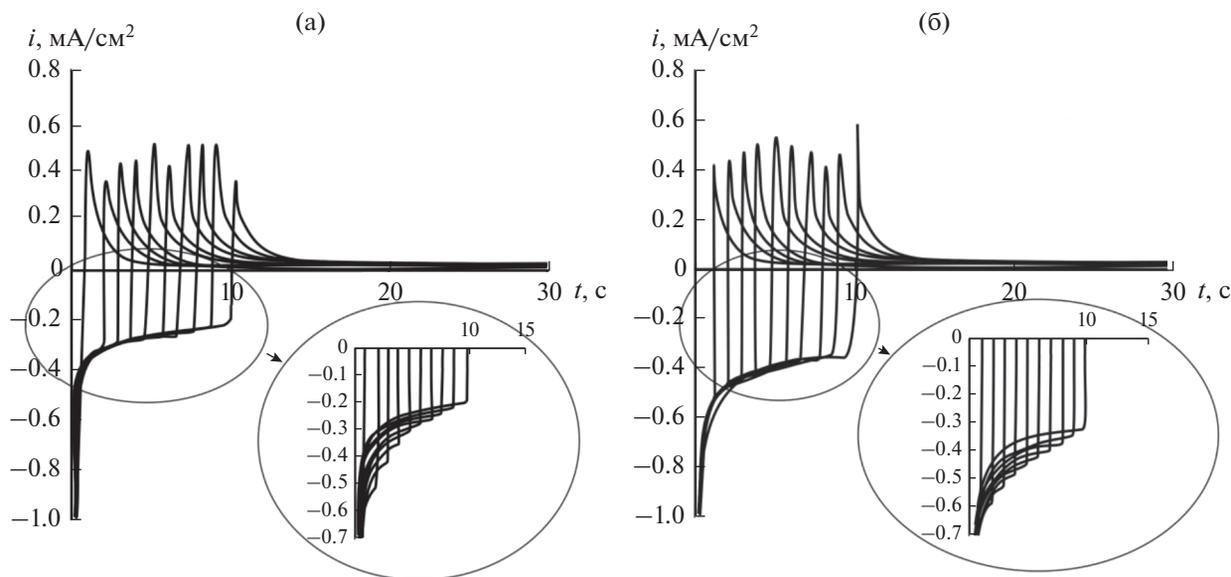


Рис. 2. Ступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы для катаных образцов сплава Pd–57Cu: а – без предварительного отжига; б – после предварительного отжига.

го раствора Pd–57Cu и Pd–6Ru соответственно. После отжига для образцов исследуемых твердых растворов параметр решетки не изменяется.

#### Сплав палладия с медью (57 ат. % Cu)

Типичные хроноамперограммы, полученные на исследуемых катаных сплавах без предварительного отжига и с предварительным отжигом представлены на рис. 2.

Видно, что с увеличением времени наводороживания  $t_c$  от 1 до 10 с происходит несистематическое изменение как скорости ионизации, так и скорости выделения атомарного водорода. При этом характер анодных и катодных спадов тока на отожженных и неотожженных образцах не изменяется. Значения катодных токов для образцов с отжигом и без отжига также примерно одинаковые. Анодные токи для обоих образцов при разных  $t_c$  колеблются на уровне 0.4–0.5 мА/см<sup>2</sup>. Необходимо отметить, что на обоих образцах анодный спад тока в течение первых нескольких секунд происходит резко, а затем более плавно. Отличительной особенностью медно-палладиевого сплава, подвергнутого отжигу, является появление воспроизводимого максимума скорости ионизации атомарного водорода при  $t_c = 10$  с.

Для обработки полученных катодных и анодных хроноамперограмм с целью нахождения параметров водородопроницаемости могут быть использованы математические модели полубесконечной [21] или конечной толщины [23]. Выбор модели прежде всего зависит от глубины внедрения атомарного водорода в металлическую фазу

при наводороживании. Согласно [24], глубина проникновения атомарного водорода за  $t_c = 10$  с около 24 мкм. Поскольку толщина исследуемых образцов составляла 20–24 мкм, следовательно, модель электродов конечной толщины должна быть применима для расчетов параметров водородопроницаемости.

Однако значения как диффузионных ( $K_D$ ,  $D_H$ ,  $\Delta c_H$ ), так и кинетических ( $\bar{k}$ ,  $\bar{k}$ ) параметров превышали на несколько порядков данные, полученные ранее для пленочных [20] и компактных электродов [19]. Различие, вероятно, связано с величиной  $L$ , которая учитывается в формулах для расчета параметров водородопроницаемости  $H$  (уравнения (1), (6)) [23]. Следовательно, математическая модель для электродов конечной толщины неприменима для описания процессов инжекции и экстракции атомарного водорода на исследуемых в работе образцах, имеющих толщину более 20 мкм. Поэтому анализ исследуемых электродов проводили как для образцов полубесконечной толщины, что позволяло использовать математическую модель, описывающую процессы, протекающие на компактных электродах [21]. Отметим, что ранее в работах [20, 21] сколь-либо обоснованной границы толщины образца для применения одной и другой модели не приведено.

Параметры водородопроницаемости получали, обрабатывая хроноамперограммы, полученные при  $t_c = 10$  с. В соответствии с методикой, описанной в [21], катодный спад тока линеаризовали в координатах  $i-t^{1/2}$  и  $i-t^{-1/2}$  (рис. 3). Наличие двух линейных участков на  $i,t$ -кривых при малых ( $t \leq 3$  с) и при больших временах ( $t \geq 4$  с)

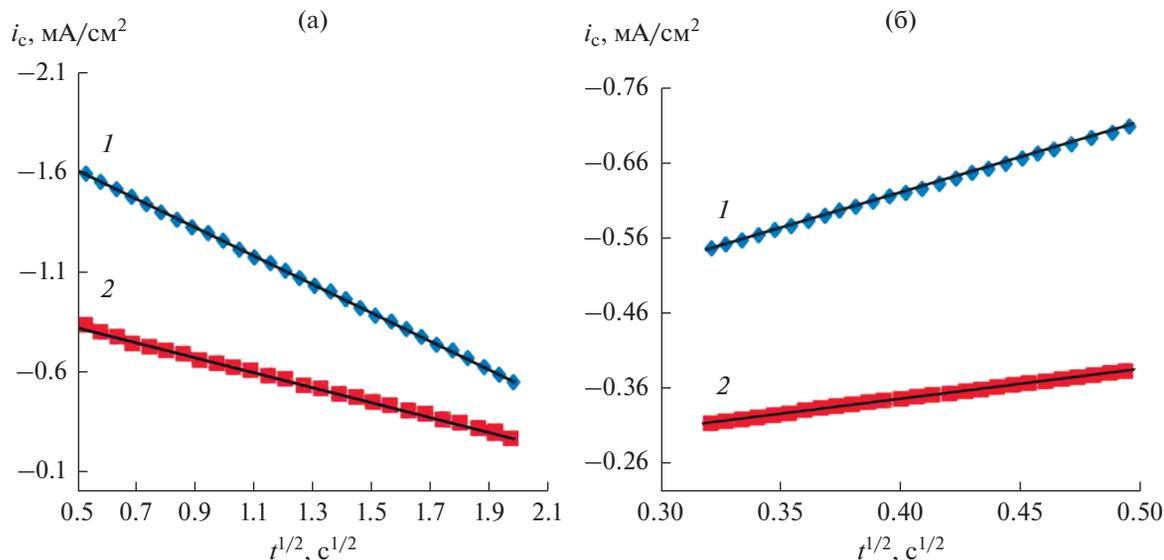


Рис. 3. Потенциостатические кривые спада катодных токов на катаных образцах Pd–57Cu (1 – без предварительного отжига; 2 – с предварительным отжигом), линеаризованные в критериальных координатах (2)–(3) для процесса инжекции атомарного водорода при:  $t = 0–3$  с (а),  $t = 4–10$  с (б).

соответствует разным кинетическим режимам инжекции водорода. Можно полагать, что при малых временах процесс протекает в режиме смешанной фазогранично-диффузионной кинетики, которая со временем переходит в диффузионную. При этом отжиг медно-палладиевого сплава приводит к снижению начального катодного тока, но не влияет на характер его спада во времени.

На основе полученных данных рассчитаны параметры водородопроницаемости, а также кинетические параметры, а именно константа скорости инжекции атомарного водорода  $\bar{k}$  и константа фазограничного равновесия  $K = \bar{k}/\bar{k}$ , представленные в табл. 1. Для различия коэффициентов водородопроницаемости, полученных при анализе катодных и анодных хроноамперограмм, обозначили их  $K_D^c$  и  $K_D^a$  соответственно.

Согласно формуле для  $K_D$  получить  $D_H$  и  $\Delta c_H$  отдельно не представляется возможным. Однако для оценки концентрации H в металлической фазе использовали значение коэффициента диффузии водорода в палладии  $D_H(\text{Pd}) = 3 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [25], предполагая, что коэффициент диффузии

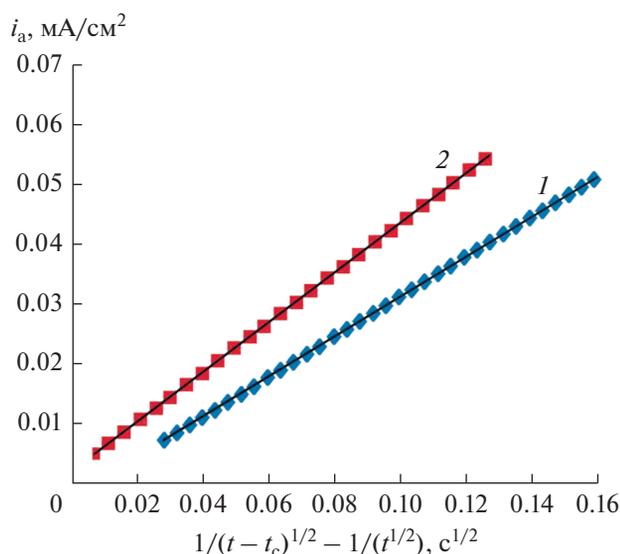
для сплавов с высоким содержанием Pd в сплаве меняется незначительно.

Значения кинетических параметров диффузионного процесса позволяют оценить влияние предварительного отжига на водородопроницаемость сплавов. Исходя из полученных результатов, можно сказать, что водородопроницаемость для предварительно отожженного образца уменьшается. Эффективные константы скоростей процессов инжекции ( $\bar{k}$ ) и экстракции ( $\bar{k}$ ) атомарного водорода увеличиваются. В то же время константа фазограничного равновесия после отжига сплава, наоборот, уменьшается. Эти факты позволяют предположить, что упорядочение твердой фазы после отжига способствует облегчению экстракции водорода по сравнению с инжекцией, вероятно, из-за уменьшения дефектности структуры (рис. 1). Кроме того, процесс инжекции всегда протекает труднее из-за дополнительных затрат на увеличение кристаллической решетки сплава.

Анализ анодных хроноамперограмм сплава также позволяет рассчитать водородопроницаемость инжекции и экстракции атомарного водорода. Однако из-за более сложного вида соответ-

Таблица 1. Характеристики катодной инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по катодным спадам тока для сплава Pd–57Cu

Образец	$K_D^c \times 10^9$ , моль/(см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup> )	$\Delta c_H \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>	$\bar{k} \times 10^8$ , моль/(см <sup>2</sup> с)	$\bar{k} \times 10^4$ , см/с	$K \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Без отжига	$9.68 \pm 0.08$	$1.77 \pm 0.08$	$1.21 \pm 0.01$	$5.06 \pm 0.01$	$2.47 \pm 0.02$
После отжига	$7.96 \pm 0.06$	$1.45 \pm 0.06$	$1.52 \pm 0.01$	$6.99 \pm 0.02$	$2.23 \pm 0.02$



**Рис. 4.** Потенциостатические кривые спада анодных токов на катаных образцах Pd–57Cu (1 – неподверженных предварительному отжигу; 2 – после отжига), линейризованные в критериальных координатах для процесса экстракции атомарного водорода.

ствующих уравнений в работе рассмотрен только случай смешанной твердофазно-диффузионной кинетики, реализующийся при больших временах [21].

Пример линейризации анодных спадов тока в критериальных координатах представлен на рис. 4.

Параметры процессов инжекции и экстракции атомарного водорода, найденные из полученных линейных зависимостей, представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Характеристики анодной инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по анодным спадам тока для сплава Pd–57Cu

Pd–57Cu	$K_D^a \times 10^9$ , моль/(см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup> )	$i_a^\infty$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\Delta c_{\bar{H}} \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Без отжига	$6.97 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.1$	$1.27 \pm 0.05$
После отжига	$6.13 \pm 0.07$	$10.7 \pm 0.2$	$1.12 \pm 0.07$

**Таблица 3.** Характеристики инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по катодным спадам тока для сплава Pd–6Ru

Pd–6Ru	$K_D^c \times 10^9$ , моль/(см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup> )	$\Delta c_{\bar{H}} \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>	$\bar{k} \times 10^8$ , моль/(см <sup>2</sup> с)	$\bar{k} \times 10^4$ , см/с	$K \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Без отжига	$47.1 \pm 0.3$	$8.6 \pm 0.3$	$5.57 \pm 0.06$	$3.80 \pm 0.03$	$13.8 \pm 0.1$
После отжига	$51.0 \pm 0.5$	$9.3 \pm 0.5$	$4.81 \pm 0.04$	$3.44 \pm 0.01$	$14.3 \pm 0.1$

Как и в случае катодной инжекции, коэффициент водородопроницаемости и концентрация атомарного водорода для предварительно отожженного образца принимают более низкие значения. Однако, все полученные данные, рассчитанные по анодным спадам тока, принимают значения ниже, чем при расчете по катодным хроноамперограммам. Последнее может быть связано с тем, что часть атомарного водорода в сплаве задерживается в ловушечных дефектах структуры и за время эксперимента не успевает покинуть металлическую фазу [26].

#### Сплав палладия с рутением (6 ат. % Ru)

Типичные хроноамперограммы, полученные на исследуемых катаных электродах представлены на рис. 5.

Видно, что при времени наводороживания  $t_c$  от 1 до 3 с происходит постепенный рост скорости ионизации атомарного водорода, который при больших значениях  $t_c$  стабилизируется. Характер спада тока не изменяется вне зависимости от того, был ли проведен отжиг образца. Однако для неотожженного образца характерно более высокое значение катодного тока, который превышает на  $\sim 2$  мА/см<sup>2</sup> аналогичный ток для отожженного сплава. В сравнении с медно-палладиевым сплавом скорость внедрения в случае сплава палладия с рутением намного больше. Как на неотожженном, так и на отожженном образце сплава Pd–Ru основной анодный спад тока происходит плавно, в то время как на обоих образцах Pd–Cu этот спад имеет более резкий характер и заканчивается за первые 5 с.

Анализ хроноамперограмм исследуемых Pd–Ru образцов, имеющих толщину 30 мкм, проводили с использованием математической модели полубесконечной толщины, развитой для компактных электродов [21].

Для получения параметров водородопроницаемости обрабатывали катодные и анодные спады тока аналогично Pd–Cu сплавам (табл. 3).

Как видно из полученных результатов, после термического отжига величина  $K_D^c$ , а следовательно, и водородопроницаемость сплава Pd–6Ru увеличивается. Также увеличиваются константа фазограничного равновесия, стационарный и на-

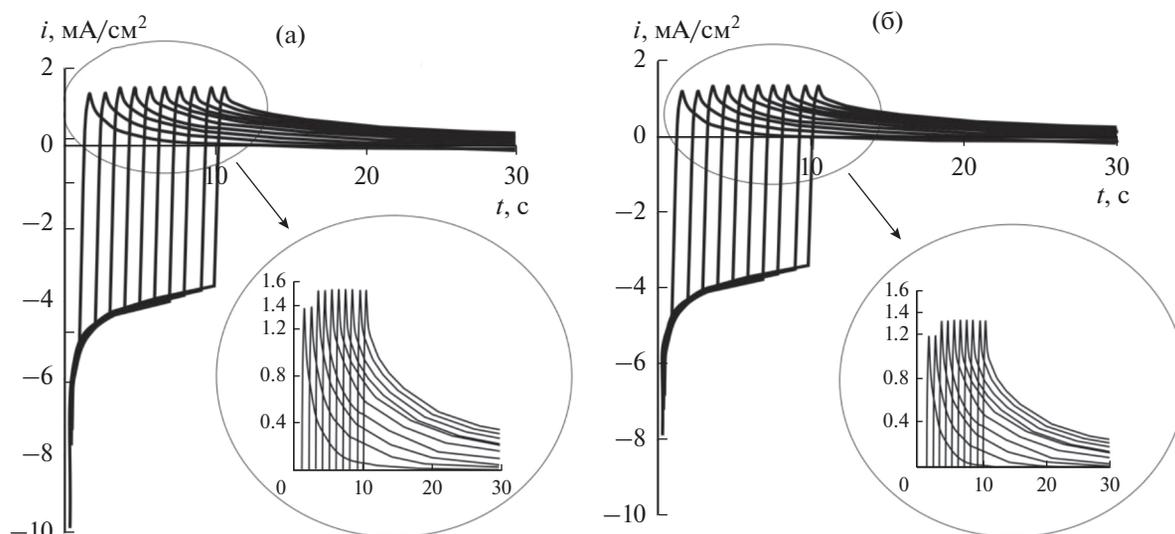


Рис. 5. Ступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы для катаных образцов состава Pd-6Ru: а – без предварительного отжига; б – после отжига.

чальный токи. В то же время эффективные константы скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода уменьшаются. При этом  $\bar{k}$  снижается незначительно.

Параметры водородопроницаемости, полученные по анодным хроноамперограммам сплава Pd-6Ru, представлены в табл. 4.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что после предварительного отжига образца наблюдается повышение водородопроницаемости, концентрации атомарного водорода в сплаве и стационарного тока. Это может говорить об упорядочивании структуры, способствующей облегчению выхода атомарного водорода из металлической фазы.

#### Сравнение параметров водородопроницаемости сплавов Pd-57Cu и Pd-6Ru

Выбор исследуемых в работе медно-палладиевого и палладий-рутениевого сплавов обусловлен их наибольшей водородопроницаемостью среди других концентраций элементов в сплавах систем Pd-Cu и Pd-Ru [10, 27]. Исследуемые образцы были получены одним и тем же методом холодной прокатки в одинаковых условиях. Сравнение параметров водородопроницаемости Pd-57Cu и Pd-6Ru наглядно представлено в виде гистограмм на рис. 6, 7.

Сравнительный анализ показывает, что коэффициент водородопроницаемости  $K_D^c$ , рассчитанный по катодным хроноамперограммам, для сплава Pd-6Ru принимает значения в 4–5 раз большие, чем для системы Pd-57Cu. Аналогичная ситуация складывается и с другими значени-

ями параметров водородопроницаемости. Исключением является константа скорости экстракции атомарного водорода для сплава Pd-6Ru, для которого характерны меньшие значения, чем для Pd-57Cu. Вероятно это связано с тем, что текстура [200] сплава Pd-6Ru является более благоприятной для диффузии атомарного водорода по сравнению с текстурой [011] сплава Pd-57Cu.

Значения коэффициента водородопроницаемости  $K_D^a$ , полученные по анодным спадам тока, для сплава Pd-6Ru в 20–30 раз больше, чем для Pd-57Cu.

Таким образом, химический состав сплава оказывает определяющее влияние на кинетические характеристики процесса диффузии водорода. Легирование палладия медью изменяет параметр и тип кристаллической решетки, что приводит к уменьшению водородопроницаемости сплава Pd-57Cu по сравнению с Pd-6Ru. Как следствие, в сплавах Pd-Ru водород с более высокой скоростью способен как проникать через

Таблица 4. Характеристики инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по анодным спадам тока для сплава Pd-6Ru

Образец	$K_D^a \times 10^9$ , моль/(см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup> )	$i_a^\infty$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\Delta c_H \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Без отжига	$138.8 \pm 0.8$	$5.3 \pm 0.3$	$25.3 \pm 0.8$
После отжига	$178.7 \pm 1.4$	$20.0 \pm 0.3$	$32.6 \pm 1.4$

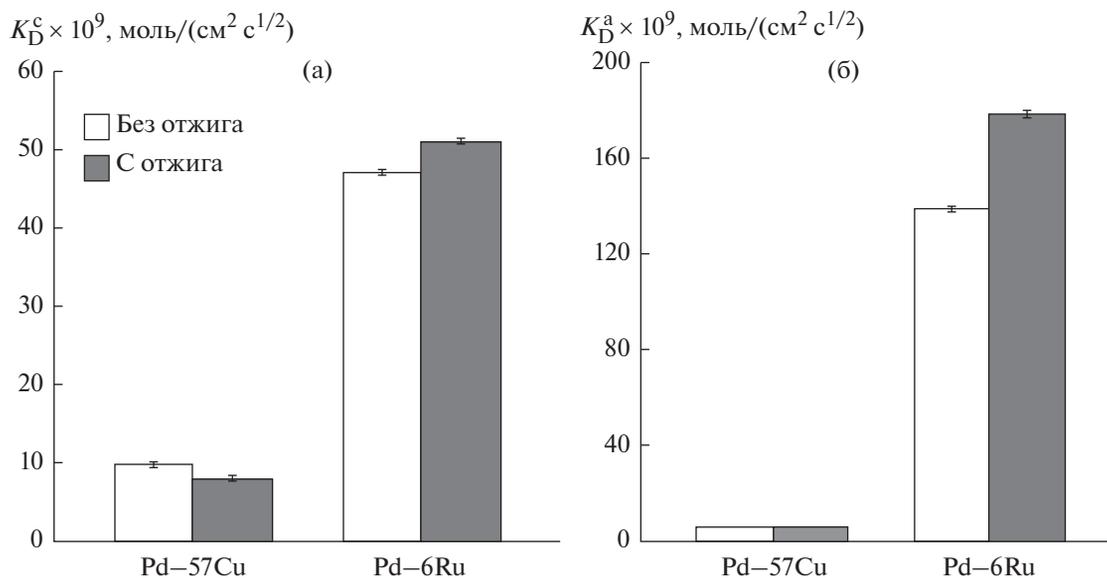


Рис. 6. Диффузионные параметры водородопроницаемости для сплавов Pd-57Cu и Pd-6Ru, полученные по катодным (а) и анодным (б) спадам тока.

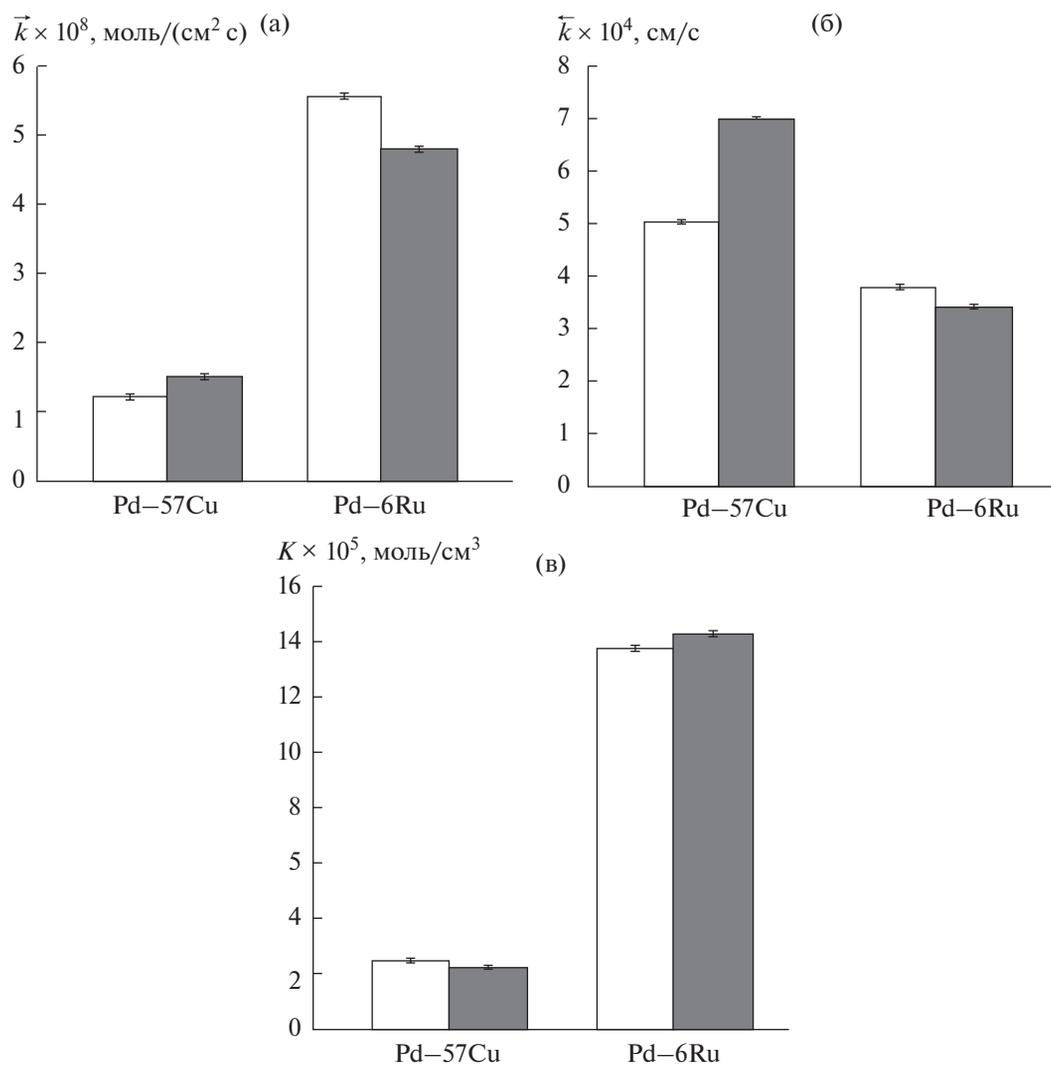


Рис. 7. Кинетические параметры водородопроницаемости для сплавов Pd-57Cu и Pd-6Ru.

межфазную границу, так и диффундировать в глубь сплава.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлено, что в зависимости от толщины исследуемых образцов расчет параметров водородопроницаемости необходимо вести по разным математическим моделям. Для электродов с  $L \leq 10$  мкм применима модель электродов конечной толщины, тогда как электроды с  $L > 10$  мкм адекватно описываются моделью полубесконечной толщины.

2. Водородопроницаемость сплава Pd–57Cu уменьшается после предварительного отжига, в то время как эффективные константы скоростей процессов инъекции и экстракции атомарного водорода, наоборот, увеличиваются.

3. Параметры водородопроницаемости сплава Pd–57Cu, рассчитанные по катодным и анодным спадам тока, незначительно отличаются (на 23–28%), что косвенно указывает на низкую дефектность структуры сплава. На сплаве же Pd–6Ru аналогичные параметры, полученные по анодным спадам тока, заметно (в 3–3.5 раза) выше, чем, полученные по катодным хроноамперограммам.

4. Предварительный отжиг сплава Pd–6Ru приводит к увеличению диффузионных параметров переноса атомарного водорода, однако для отожженного образца Pd–57Cu характерно увеличение кинетических параметров данного процесса.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич, М.Р., Ротенберг, З.А., Загудаева, Н.М., Эренбург, М.Р., Богдановская, В.А. Спектроскопия электрохимического импеданса реакции ионизации водорода в газовых смесях, содержащих  $\text{CO}_2$ , на Pt, Pd и PdRu катализаторах в 0.5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Международ. науч. журн. Альтернатив. энергетика и экология*. 2007. Т. 2. С. 118. [Tarasevich, M.R., Rotenberg, Z.A., Zagudaeva, N.M., Erenburg, M.R., and Bogdanovskaya, V.A., Electrochemical impedance spectroscopy of the hydrogen ionization reaction in gas mixtures containing  $\text{CO}_2$  on Pt, Pd and PdRu catalysts in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, *Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal Alternativnaya energetika i ekologiya* (in Russian), 2007, vol. 2, p. 118.]
2. Шигаров, А.Б., Мещеряков, В.Д., Кириллов, В.А. Применение Pd-мембран в каталитических реакторах парового риформинга метана для производства чистого водорода. *Теорет. основы хим. технологии*. 2011. Т. 45. № 5. С. 504. [Shigarov, A.B., Mescheryakov, V.D., and Kirillov, V.A., Application of Pd Membranes in Catalytic Reactors of Steam Methane Reforming for the Production of Pure Hydrogen, *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii* (in Russian), 2011, vol. 45, no. 5, p. 504.]
3. Fernandez, E., Helmi, A., Medrano, J.A., Coenen, K., Arratibel, A., Melendez, J., de Nooijer, N.C.A., Spallina, V., Viviente, J.L., Zuniga, J., van Sint Annaland, M., Pacheco Tanaka, D.A., and Gallucci, F., Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 13763. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.067>
4. Словецкий, Д.И., Чистов, Е.М., Рощан, Н.Р. Производство чистого водорода. *Международ. науч. журн. Альтернативная энергетика и экология*. 2004. Т. 1. С. 43. [Slovetskiy, D.I., Chistov, E.M., and Roshan, N.R., Pure hydrogen production, *Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal Alternativnaya energetika i ekologiya* (in Russian), 2004, vol. 1, p. 43.]
5. Rahimpour, M.R., Samimia, F., Tohidian, T., and Mohebi, S., Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review, *J. Chemical Engineering and Processing*, 2017, vol. 121, p. 24. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>
6. Сипатов, И.С., Сидоров, Н.И., Пастухов, Э.А., Востряков, А.А. Перспективные технологии и материалы для получения особо чистого водорода. *Проблемы недропользования*. 2015. Т. 3. С. 86. [Sipatov, I.S., Sidorov, N.I., Pastuhov, E.A., and Vostryakov, A.A., Advanced technologies and materials for producing ultrapure hydrogen, *Problemyi neдрopolzovaniya* (in Russian), 2015, vol. 3, p. 86.]
7. Феоктистова, А.М., Халилов, Э.А., Мавров, В.А., Чистов, Е.М., Алехина, М.Б. Определение влияния разогрева в разных средах на работоспособность мембран из сплава на основе палладия. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2008. Т. 22. № 10. С. 16. [Feoktistova, A.M., Halilov, E.A., Mavrov, V.A., Chistov, E.M., and Alehina, M.B., Determination of the effect of heating in different media on the performance of membranes made of palladium-based alloy, *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii* (in Russian), 2008, vol. 22, no. 10, p. 16.]
8. Burkhanov, G.S., Gorina, N.B., Kolchugina, N.B., Roshan, N.R., Slovetsky, D.I., and Chistov, E.M., Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures, *Platinum Metals Rev*, 2011, vol. 55, no. 1, p. 3.

9. Авдюхина, В.М., Бурханов, Г.С., Назмутдинов, А.З., Рошан, Н.Р. Индуцированные водородом и вакансиями структурные и фазовые превращения в фольгах сплава Pd–Ru. *Перспективные материалы*. 2011. Т. 11. С. 68. [Avdyuhina, V.M., Burhanov, G.S., Nazmutdinov, A.Z., and Roshan, N.R., Hydrogen and Vacancy Induced Structural and Phase Transformations in Pd–Ru Alloy Foils, *Perspektivnyie materialy* (in Russian), 2011, vol. 11, p. 68.]
10. Morreale, B.D., Ciocco, M.V., Howard, B.H., Killmeyer, R.P., Cugini, A.V., and Enick, R.M., Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium–copper alloys at elevated temperatures, *J. Membrane Science*, 2004, vol. 241, p. 219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.033>
11. Sharma, R. and Sharma, Y., Hydrogen permeance studies in ordered ternary Cu–Pd alloys, *J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 14885. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.016>
12. Allemand, M., Martin, M.H., Reyter, D., Roué, L., Guay, D., Andrei, C., and Botton, G.A., Synthesis of Cu–Pd alloy thin films by co-electrodeposition, *J. Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 7397. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.052>
13. Zhang, K. and Way, J.D., Palladium-copper membranes for hydrogen separation, *Separation and Purification Technol.*, 2017, vol. 186, p. 39. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.039>
14. Авдюхина, В.М., Ревкевич, Г.П., Кацнельсон, А.А. Характер структурных превращений в водородсодержащих сплавах на основе палладия. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2006. Т. 12. С. 15. [Avdyuhina, V.M., Revkevich, G.P., and Katsnelson, A.A., The nature of structural transformations in hydrogen-containing palladium-based alloys, *Poverhnost. Rentgenovskie, sinhrotronnyie i neytronnyie issledovaniya* (in Russian), 2006, vol. 12, p. 15.]
15. Abu El Hawa, H.W., Paglieri, S.N., Morris, C.C., Harale, A., and Douglas Way, J., Application of a Pd–Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor, *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 147, p. 388. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.005>
16. Decaux, C., Ngameni, R., Solas, D., Grigoriev, S., and Millet, P., Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification, *J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 10, p. 4883. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.100>
17. Volodin, A.A., Wan, Ch., Denys, R.V., Tsirlina, G.A., Tarasov, B.P., Fichtner, M., Ulmer, U., Yu, Y., Nwakwu, C.C., and Yartys, V.A., Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode La<sub>1.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>MgNi<sub>9</sub> alloy and its electrochemical performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no. 23, p. 9954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.089>
18. Wijayanti, I.D., Denys, R., Suwarno, Volodin, A.A., Lototsky, M.V., Guzik, M.N., Nei, J., Young, K., Rov-en, H.J., and Yartys, V., Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 828, p. 154354. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154354>
19. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Береди́на, И.П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 1. С. 72. [Morozova, N.B., Vvedenskiy, A.V., and Beredina, I.P., Phase-boundary exchange and unsteady diffusion of atomic hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd alloys. II. Experimental data, *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov* (in Russian), 2015, vol. 51, no. 1, p. 72.] <https://doi.org/10.7868/S004418561501009X>
20. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Максименко, А.А., Донцов, И.А. Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 395. [Morozova, N.B., Vvedenskiy, A.V., Maksimenko, A.A., and Dontsov, A.I., Thin Layer Multicycle Cathodic-Anodic Chronoamperometry of Atomic Hydrogen Injection–Extraction into Metals with Regard to the Stage of Phase Boundary Exchange, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 344.] <https://doi.org/10.7868/S0424857018040023>
21. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Береди́на, И.П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 6. С. 573. [Morozova, N.B., Vvedenskiy, A.V., and Beredina, I.P., Phase-boundary exchange and unsteady diffusion of atomic hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd alloys. I. Analysis of the model, *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov* (in Russian), 2014, vol. 50, no. 6, p. 573.] <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>
22. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн. I. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева.* М.: Машиностроение, 2001. С. 813. [*State diagrams of binary metal systems: Directory: V. 3. B. I. / Ed. by Lyakishev, N.P.* (in Russian), Moscow: Mashinostroenie, 2001. p. 813.]
23. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в металлической пленке. I. Анализ токового транзientа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. № 4. С. 451. [Morozova, N.B. and Vvedenskiy, A.V., Phase-boundary exchange and unsteady diffusion of atomic hydrogen in a metal film. I. Analysis of the current transient, *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyie granitsy* (in Russian), 2015, vol. 17, no. 4, p. 451.]
24. Кобозев, Н.И., Монбланова, В.В. Исследование механизма электродиффузии водорода через палладий. *ЖФХ*. 1935. Т. VI. № 2–3. С. 308. [Kobozev, N.I. and Monblanova, V.V., Study of the mechanism of hydrogen electrodiffusion through palladium, *ZhFH* (in Russian), 1935, vol. VI, no. 2–3, p. 308.]

25. Gabrielli, C., Grand, P.P., Lasia, A., and Perrot, H., Investigation of Hydrogen Adsorption-Absorption into Thin Palladium Films: I. Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, p. 1925.  
<https://doi.org/10.1149/1.1797033>
26. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В. Катодная инъекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. III. Учет необратимой сорбции водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. № 1. С. 81. [Morozova, N.B. and Vvedenskiy, A.V., Cathodic injection, anodic extraction and hydrogen diffusion in metallurgical Cu, Pd- and Ag, Pd-alloys. III. Accounting for irreversible sorption of hydrogen, *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyie granitsyi* (in Russian), 2016, vol. 18, no. 1, p. 81.]
27. Иевлев, В.М., Максименко, А.А., Белоногов, Е.К., Канныкин, С.В., Сладкопевцев, Б.В., Бурханов, Г.С., Рошан, Н. Р., Чистов, Е.М. Ориентированная кристаллизация толстых пленок Pd–Ru в процессе магнетронного распыления мишени. *Материаловедение*. 2015. № 2. С. 37. [Ievlev, V.M., Maksimenko, A.A., Belonogov, E.K., Kannyikin, S.V., Sladkopevtsev, B.V., Burhanov G.S., Roshan, N.R., and Chistov, E.M., Oriented crystallization of thick Pd–Ru films during magnetron sputtering of a target, *Materialovedenie* (in Russian), 2015, no. 2, p. 37.]

## ЛЕВ ИСАЕВИЧ КРИШТАЛИК (1927–2022)

DOI: 10.31857/S0424857022090134



26-го февраля 2022 г. скончался выдающийся ученый в области физической химии и электрохимии Лев Исаевич Кришталлик, ему было 94 г.

После окончания в 1948 г. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева Лев Исаевич работал в Институте хлорной промышленности. В 1964 г. академик А.Н. Фрумкин пригласил его в Институт электрохимии АН СССР (с 2005 г. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), где Лев Исаевич проработал более 50 лет, много лет заведовал Лабораторией кинетики процессов электролиза.

Лев Исаевич – автор нескольких сотен статей, ряда книг и изобретений, в том числе монографий “Электродные реакции. Механизм элементарного акта”, М.: Наука, 1979 и “Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes”, New York: Consultants Bureau, 1986. Его работы в области теоретической электрохимии получили широкую международную известность.

Вклад Льва Исаевича в электрохимическую науку связан с введением понятия безбарьерных электродных процессов, с экспериментальным подтверждением квантово-механической теории переноса электрона и распространением ее на ферментативные реакции, развитием теории сольватации, исследованиями по кинетике выделения хлора и кислорода на графитовых и металлоксидных анодах и многим другим. Он награжден Фрумкинской памятной медалью Международного электрохимического общества “в знак признания его выдающихся пионерских трудов, особенно в области элементарного акта электродных реакций, и за его исключительную способность наводить мосты между экспериментаторами и теоретиками, внося существенный вклад в обе области электрохимии и демонстрируя тем самым в своей работе лучшие черты школы Фрумкина”.

Лев Исаевич был членом редколлегии журналов *Electrochimica Acta* и *Bulletin of Electrochemistry*, более 40 лет был членом редколлегии журнала “Электрохимия”, активным членом Международного электрохимического общества, участником и членом оргкомитета многих международных конференций. У него были дружеские отношения со многими российскими и зарубежными коллегами, с которыми он вел активную переписку.

Лев Исаевич был знатоком живописи, поэзии, музыки. Энциклопедические знания в разных сферах, научная эрудиция, широта взглядов в сочетании с высокой принципиальностью принесли Льву Исаевичу глубокое уважение коллег в нашей стране и за рубежом.

Светлая память о Льве Исаевиче останется в сердцах коллег, друзей и в истории электрохимии.

*Б. М. Графов, А. Д. Давыдов,  
И. Г. Медведев, Ю. В. Плесков*