

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 8, 2021

**Специальный выпуск на основе докладов
на 15-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионки твердого тела”
(Черноголовка, 30 ноября–07 декабря 2020 г.). Часть 2**

Электропроводность $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ и композитов состава $(1-x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-x\text{MoO}_3$ <i>Н. Н. Пестерева, А. Ф. Гусева, Я. А. Дале</i>	449
Получение и электропроводность молибдатов висмута, замещенных сурьмой и оловом <i>А. В. Климова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова</i>	457
Проводимость твердых электролитов $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) со структурой тисонита <i>Н. И. Сорокин, Д. Н. Каримов, И. И. Бучинская</i>	465
Исследование композитных материалов $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{-ZrS}_2$, $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-ZrS}_2$ <i>М. А. Пентин, Л. А. Калинина, Е. В. Кошелева, Ю. Н. Ушакова, И. В. Мурын</i>	473

Регулярные статьи

Исследование наноструктурированных углеродных войлочных материалов в качестве электродов ванадиевых проточных аккумуляторных батарей <i>В. А. Комаров, А. Н. Воропай, М. Н. Ильина, Т. В. Горячева</i>	485
Композиционные $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ - и PtSnNi/C -катализаторы в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов <i>Д. К. Мауэр, С. В. Беленов, Л. М. Скибина, В. Е. Гутерман</i>	492
Изучение электропроводности литий-проводящих мембран Нафион, пластифицированных бинарными и тройными смесями системы сульфолан–этиленкарбонат–диглим <i>Р. Р. Каюмов, Л. В. Шмыглева, Е. Ю. Евщик, Е. А. Сангинов, Н. А. Попов, О. В. Бушкова, Ю. А. Добровольский</i>	507

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ И КОМПОЗИТОВ СОСТАВА $(1 - x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 - x\text{MoO}_3$ ¹

© 2021 г. Н. Н. Пестерева^а, * А. Ф. Гусева^а, Я. А. Дале^а^аУральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.10.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Синтезирован молибдат индия и эвтектические композиты на его основе состава $(1 - x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 - x\text{MoO}_3$ (где $x = 0; 0.1; 0.3; 0.5$ мол. доли), исследована их проводимость в зависимости от температуры и давления кислорода в газовой фазе. Числа переноса носителей заряда определены методом Тубандта. Установлено, что $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ является ионным проводником, одним из основных носителей заряда в котором является молибдат-ион MoO_4^{2-} . Обнаружено, что в системе $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{MoO}_3$ композитный эффект проводимости отсутствует: при 600°C электропроводность композитов $(1 - x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 - x\text{MoO}_3$ не зависит от содержания MoO_3 . Отсутствие композитного эффекта, вероятно, связано с отрицательным коэффициентом термического расширения $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, что препятствует образованию сплошной высокопроводящей пленки на межфазной границе $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3|\text{MoO}_3$.

Ключевые слова: эвтектические композиты, зависимость проводимости от состава, температуры, молибдат индия

DOI: 10.31857/S0424857021080090

ВВЕДЕНИЕ

Исследуемые в настоящей работе объекты относятся к простым и сложным оксидам и являются функциональными материалами, и при определенной доработке, могут использоваться как полупроводниковые, магнитные, оптические, конструкционные материалы с определенными термическими, механическими или химическими свойствами. Физико-химические свойства, структура и применение оксидов молибдена и индия хорошо известны [1–5]. MoO_3 , In_2O_3 , а также $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, образующийся в результате реакции между первыми двумя оксидами, являются компонентами активных и селективных катализаторов различных процессов окисления органических соединений,

Согласно данным работы [6], в системе $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ существует только одно соединение – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$. Данное вещество в воздушной атмосфере разлагается при температуре 935°C на простые оксиды, в результате чего образуется эвтектическая смесь $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{In}_2\text{O}_3$ (MoO_3 субли-

мирует). Система $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{MoO}_3$ – простая эвтектическая. Эвтектический состав содержит 2.5 мол. % $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ и 97.5 мол. % MoO_3 , температура эвтектической горизонтали составляет $780 \pm 5^\circ\text{C}$. Ниже температуры плавления система представляет собой смесь $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{MoO}_3$.

Как и многие вещества состава $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$, где А – трехвалентный металл, а М – Мо или W, молибдат индия принадлежит к структурному типу вольфрамата скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Фазы со структурой типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ обладают орторомбической симметрией (пространственная группа $P_{\text{сна}}$ [7]). Данная структура описывается как трехмерный каркас, построенный из изолированных тетраэдров MO_4 , которые связаны вершинами с октаэдрами AO_6 [7]. Как и многие вещества с подобной структурой, молибдат индия обладает отрицательным коэффициентом термического расширения [8].

На сегодняшний день в литературе представлен ряд сведений о характере проводимости в соединениях типа $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ (А = Al, In, Sc и др, М = W, Mo), но эти данные весьма противоречивы. В работах, опубликованных до 2008 г. утверждает, что доминирующая ионная проводимость

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

$A_2(MO_4)_3$ связана с миграцией катиона A^{3+} . После 2008 г. появились работы, в которых на основании совокупности экспериментальных результатов и расчетных методов авторы приходят к выводу, что основными носителями заряда в подобных фазах являются ионы O^{2-} и MO_4^{2-} . В частности, такой результат получен при моделировании ионного переноса в $Sc_2(WO_4)_3$ методом молекулярной статистики [9].

В последнее десятилетие появился ряд работ, в которых было показано, что гетерогенное допирование вольфраматов и молибдатов двух- и трехвалентных металлов электронным проводником — оксидом вольфрама, оксидом молибдена либо оксидом ванадия, приводит к резкому росту ионной проводимости [10–14]. Авторы [10–16] исследовали транспортные свойства полученных в результате гетерогенного допирования композитов AWO_4-WO_3 ($A - Ca, Sr, Ba$) и $A_2(WO_4)_3-WO_3$ ($A - Sm, Al, In, Sc$) и пришли к заключению, что основным носителем заряда в них являются ионы кислорода, O^{2-} . Таким образом, полученные материалы имеют перспективу использования в качестве кислород-ионных твердых электролитов.

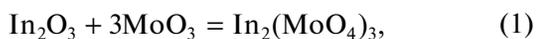
Поскольку электрические и транспортные свойства $In_2(MoO_4)_3$ изучены недостаточно, в настоящей работе была поставлена задача исследовать природу проводимости $In_2(MoO_4)_3$ и проанализировать изменение транспортных свойств при его гетерогенном допировании оксидом молибдена MoO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

В работе использовали порошки оксида молибдена и молибдата индия $In_2(MoO_4)_3$, синтезированного по керамической технологии из MoO_3 “ос. ч.” и In_2O_3 “ос. ч.”.

Синтез проводили на воздухе согласно уравнению:



при ступенчатом повышении температуры (550–800°C) с промежуточными перетираниями; время отжига на каждой стадии от 10 до 30 ч.

Для приготовления композитов использовали синтезированный в настоящей работе $In_2(MoO_4)_3$, а также порошки MoO_3 в микроскопическом и наноразмерном состояниях. Нанопорошок MoO_3 был получен лазерным испарением мишени оксида молибдена и предоставлен Институтом электрофизики УрО РАН. Средний размер зерен MoO_3 — 34 нм. Размер зерен оксида молибдена в микросостоянии составлял приблизительно 5 мкм.

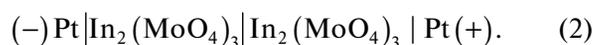
Композиты $(1-x)In_2(MoO_4)_3-xMoO_3$, где $x = 0-0.5$ мол. доли, получены механическим смешением исходных компонентов $In_2(MoO_4)_3$ и MoO_3 , взятых в соответствующих пропорциях в среде этилового спирта. Брикетирование порошков проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной прессформе. Брикеты композитов $(1-x)In_2(MoO_4)_3-xMoO_3$ спекали при 600°C в течение 5 ч. Выбор температуры спекания обусловлен чрезвычайно высокой летучестью оксида молибдена. При температуре 600°C давление его паров в газовой фазе составляет 2.2×10^{-6} атм, при 650°C — 3.3×10^{-5} атм [17]. Поэтому с твердым оксидом молибдена, как правило, работают при температуре не выше 600°C. После спекания брикеты шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей. Для электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили мелкодисперсную платину, которую припекали при 600°C в течение 3 ч.

Относительную плотность брикетов определяли исходя из их геометрических параметров и массы. Относительная плотность брикетов вольфрамата индия и композитов составила 80–85%.

Экспериментальные методики

Электропроводность молибдата индия и композитов на его основе измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impittance Parameters Meter IP11 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 440–800°C для $In_2(MoO_4)_3$ и 400–600°C для $(1-x)In_2(MoO_4)_3-xMoO_3$. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$.

Измерения чисел переноса методом Тубандта проводили по методике, подробно описанной в [18]. Подготовленные брикеты молибдата индия собирали в двухсекционную ячейку:



Эксперимент проводили при температуре 750°C, на ячейку накладывали напряжение $U = 300$ В, сила тока I не превышала 1–2 мА. Количество электричества Q , пропускаемое через ячейку, варьировали от 18 до 75 Кл.

Для изучения процессов на межфазной границе были проведены контактные отжиги брикетов

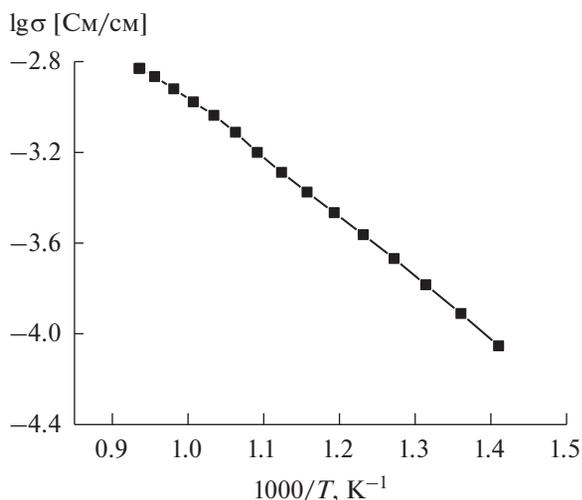
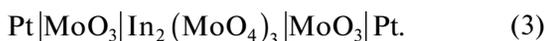


Рис. 1. Политерма проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

MoO_3 и $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 600°C в симметричной ячейке:



Времена отжига составили от 3 до 70 ч. Вся система помещалась в холодную печь и разогревалась до необходимой температуры. Температуру задавали с помощью терморегулятора Варта ТП703. Время выхода на изотермический режим составляло около 2 ч. Контроль развития процесса осуществляли взвешиванием контактирующих брикетов до и после отжига (определяли Δm в результате опыта).

Рентгенофазовый анализ молибдата индия и композитов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с CuK_α -излучением.

Электронно-микроскопическое исследование сколов брикетов образцов проводили на микроскопе Hitachi Tabletop Microscope TM-1000 с системой X-ray elemental analysis systems (EDS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты рентгенофазового анализа

Согласно РФА, молибдат индия был получен однофазным, композиты были получены двухфазными и содержали только исходные компоненты – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 . Таким образом, химического взаимодействия исходных компонентов не происходило, что находится в соответствии с фазовой диаграммой [6], согласно которой в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ образуется единственное соединение – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

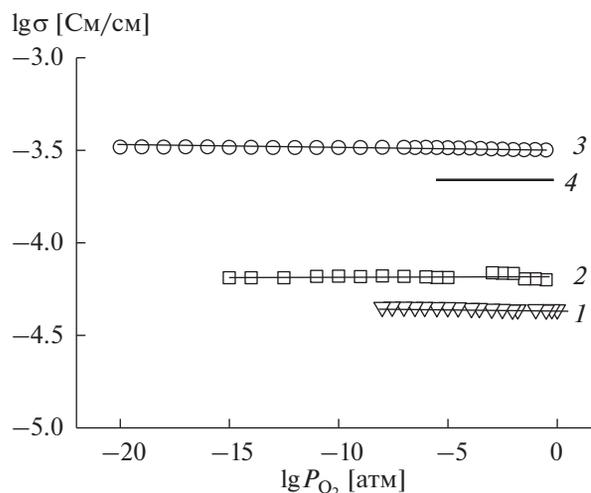


Рис. 2. Зависимость проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ от парциального давления кислорода в газовой фазе: (1) 550°C , (2) 600°C , (3) 700°C , (4) 700°C (по данным работы [20]).

Исследование природы проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$

Поскольку в литературе отсутствуют однозначные данные по характеру проводимости молибдата индия, то в работе проведено исследование зависимости электропроводности $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ от температуры и определен тип носителей заряда в данном веществе.

Температурная зависимость проводимости молибдата индия представлена на рис. 1.

Эффективная энергия активации проводимости составляет 0.6 эВ во всем исследованном температурном интервале. Это значение близко к энергии активации вольфраматов индия, скандия и алюминия, изоструктурных $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, которая, по данным [9, 19], лежит в пределах от 0.6 до 0.8 эВ .

Зависимость проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ от парциального давления кислорода при разных температурах представлена на рис. 2. Как видно из рис. 2, проводимость молибдата индия не зависит от P_{O_2} , что указывает на ее ионный характер. Величина проводимости и факт отсутствия ее зависимости от давления кислорода хорошо согласуются с результатами работы [20]. Для уточнения типа носителя заряда в $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ была проведена серия опытов по Тубандту в ячейке (2).

Типичная картина изменения масс секций ячейки (2) представлена на рис. 3. Уменьшение массы катодной секции и увеличение массы анодной свидетельствует о том, что основной поток массопереноса направлен от катода к аноду, т.е. частица, переносящая массу, заряжена отрицательно. Так как перенос O^{2-} не может привести

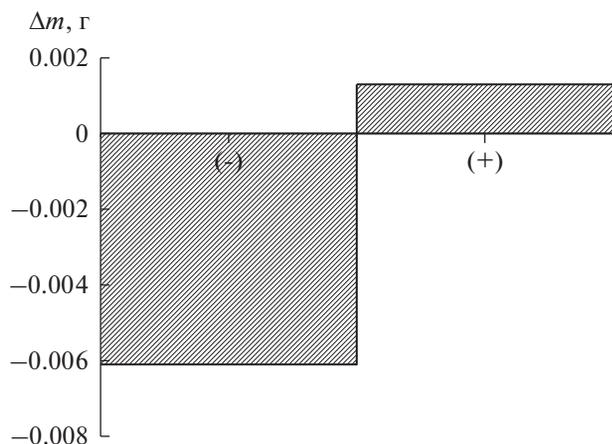
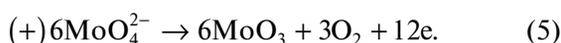
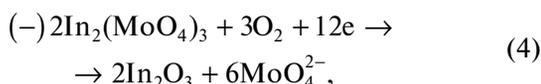


Рис. 3. Зависимость изменения масс секций ячейки (2) от количества пропущенного электричества ($T = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 74$ ч, $Q = 75$ Кл).

к изменению массы, вероятно, что этой отрицательной частицей является MoO_4^{2-} .

Возможные электродные реакции:



Ион $[\text{MoO}_4]^{2-}$ движется от катода к аноду, при этом масса катода уменьшается. На аноде $[\text{MoO}_4]^{2-}$ окисляется до оксида молибдена, увеличивая массу анодной секции. Оксид молибдена, как было упомянуто выше, весьма летуч и при температуре эксперимента (750°C) сильно возгоняется [17], поэтому прирост массы анолита существенно меньше, чем убыль массы католита.

В результате электродных реакций (4), (5) на катоде должен образоваться In_2O_3 , а на аноде — MoO_3 . Присутствие In_2O_3 в месте контакта катодного брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ с платиновым электродом обнаружено как методом РФА, так и визуально: поверхность брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ приобрела желтоватый оттенок, характерный для In_2O_3 . Присутствия же оксида молибдена в анодной секции методом РФА и визуально обнаружено не было, по-видимому, из-за его малого количества вследствие возгонки.

Используя закон Фарадея и учитывая, что величина $\Delta m^{(-)}$ равна массе MoO_3 , перенесенного током из катодной в анодную секцию, рассчитали число переноса ионов MoO_4^{2-} по формуле:

$$t_{\text{MoO}_4^{2-}} = \frac{\Delta m^{(-)}}{M_{\text{MoO}_3}} z_{\text{MoO}_4^{2-}} \frac{F}{Q}, \quad (6)$$

где M_{MoO_3} — мольная масса MoO_3 (в формулу подставляли M_{MoO_3} , а не M_{MoO_4} , поскольку в электродных реакциях (4) и (5) кислород газовой фазы ионизируется на (–) электроде и выделяется на (+) электроде, и потому не вносит изменения в величину $\Delta m^{(-)}$, $z = 2$, Q — пропущенный заряд, F — число Фарадея.

Расчет по (6) дал значение $t_{\text{MoO}_4^{2-}} \approx 0.1$.

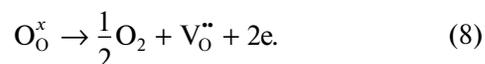
Далее, поскольку для $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\Sigma t_{\text{ион}} = 1$, то сравнение значений $t_{\text{MoO}_4^{2-}}$ и $\Sigma t_{\text{ион}}$ указывает на наличие еще одного ионного носителя, перенос которого не дает вклада в изменение массы. Очевидно, что этим ионным носителем является ион кислорода, число переноса которого $t_{\text{O}^{2-}} = 0.9$.

Полученный результат хорошо согласуется с результатами исследований характера проводимости вольфраматов $\text{A}_2(\text{WO}_4)_3$ с такой же структурой [18]. Так, для $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ $t_{\text{O}^{2-}} = 0.85$, $t_{\text{WO}_4^{2-}} = 0.15$; для $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ $t_{\text{O}^{2-}} = 0.7$, $t_{\text{WO}_4^{2-}} = 0.3$ и для $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ $t_{\text{O}^{2-}} = 0.65$, $t_{\text{WO}_4^{2-}} = 0.35$. Таким образом, было показано, что ионная проводимость в вольфраматах $\text{A}_2(\text{WO}_4)_3$ осуществляется ионами кислорода и вольфрамат-ионами [18].

Предположительно, кислородная проводимость в молибдате индия осуществляется по вакансионному механизму, как и в других изоструктурных ему молибдатах и вольфраматах [9, 15]. Механизм миграции MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}) в молибдатах и вольфраматах описан ранее в работах Неймана [15, 18] и обоснован расчетами методами молекулярной статистики и динамики с параллельными рентгенографическими исследованиями в работе Адамса [9]. Микромеханизм такого транспорта заключается в последовательном “переползании” комплексов MoO_3 (WO_3) при переключении (не разрыве) связей $\text{Mo}-\text{O}$ ($\text{W}-\text{O}$), т.е. перенос многовалентного металла осуществляется совместно с кислородом. При этом состав простейшей подвижной формы, в которой переносится многовалентный атом, отвечает формуле MoO_3 (WO_3). Данные группировки могут образовываться по реакции:



что с формальной точки зрения эквивалентно:



Проводимость композитов $(1-x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-x\text{MoO}_3$

С целью выяснить, как степень дисперсности MoO_3 влияет на проводимость композитов, были

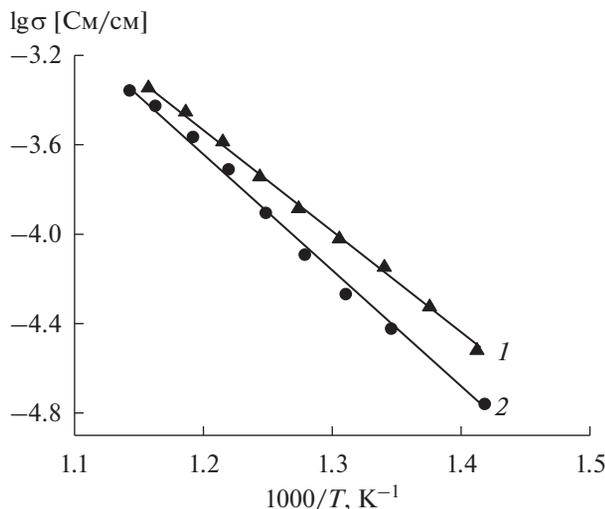


Рис. 4. Политермы проводимости композитов состава $0.9\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.1\text{MoO}_3$, содержащих микро (1) и микро (2) MoO_3 .

проведены измерения электропроводности композитов $0.9\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.1\text{MoO}_3$, содержащих микро и нано- MoO_3 (рис. 4).

Как видно из рисунка, в области низких температур проводимость композита, содержащего нано- MoO_3 , приблизительно на 0.2 порядка выше проводимости композита с добавкой микро- MoO_3 . Однако с повышением температуры это небольшое различие полностью нивелируется, и при 600°C проводимость композитов с нано- MoO_3 и микро- MoO_3 одинакова. Последнее связано с процессами рекристаллизации оксида молибдена, который переходит из нано- в микросостояние. Этот факт был установлен методом электронной микроскопии. На рис. 5 представлено СЭМ-изображение скола брикета композита $0.5\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.5\text{MoO}_3$, в котором в качестве дисперсной добавки был использован нано- MoO_3 . Размер зерен оксида молибдена в композите, спеченном при 600°C (рис. 5), составляет 5–7 мкм, что на порядки больше первоначального размера зерен MoO_3 (34 нм).

Таким образом, из-за сильной рекристаллизации зерен MoO_3 при нагревании использование нанооксида молибдена для получения композитов нецелесообразно, поэтому далее исследовали композиты с добавками микро- MoO_3 .

На рис. 6 представлены политермы проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3 и композитов $(1-x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-x\text{MoO}_3$. Для большей части составов зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры имеет линейный характер.

На рис. 6 видно, что добавка оксида молибдена к молибдату индия приводит к уменьшению про-

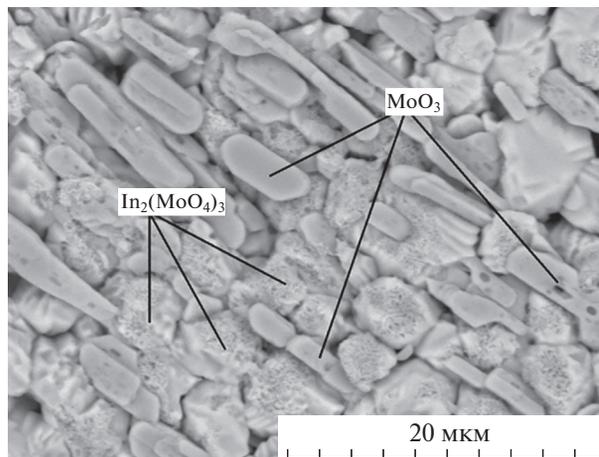


Рис. 5. Микрофотография скола композита состава $0.5\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.5\text{MoO}_3$.

водимости в области низких температур (менее 500°C). При температуре ниже 500°C электропроводность композитов является промежуточной между проводимостью исходных компонентов (выше, чем у MoO_3 , но ниже, чем у $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$). Энергия активации проводимости композитов (0.9 эВ) совпадает с энергией активации MoO_3 , но существенно выше, чем энергия активации проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (0.6 эВ). Вследствие этого, при повышении температуры проводимость композитов приближается к проводимости $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, и в области температур $500-600^\circ\text{C}$ значения электропроводности $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ и композитов близки.

Концентрационная зависимость проводимости $(1-x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-x\text{MoO}_3$ при 600°C имеет

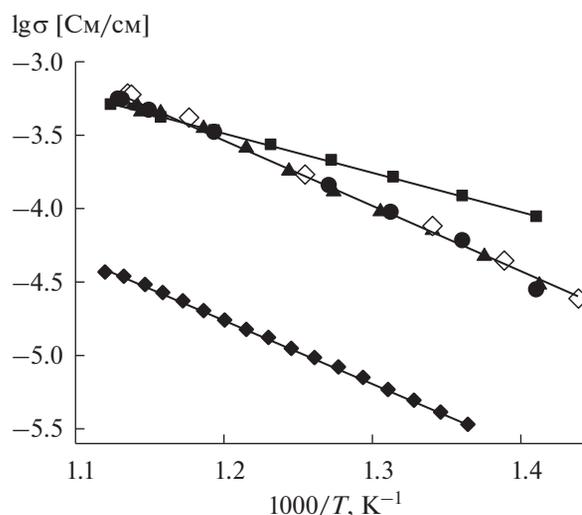


Рис. 6. Температурные зависимости общей проводимости композитов $(1-x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-x\text{MoO}_3$ и исходных компонентов.

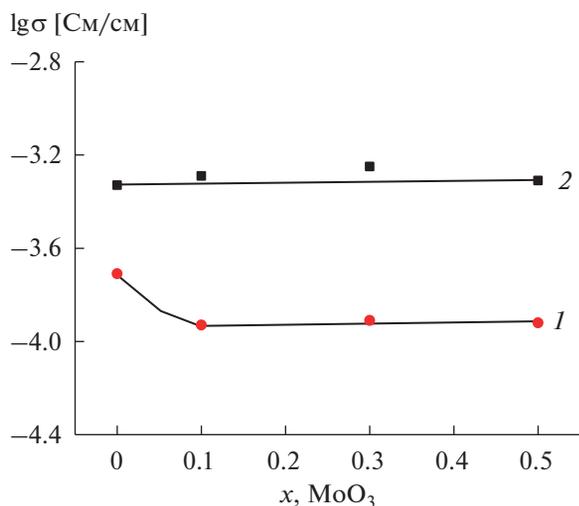


Рис. 7. Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-x\text{MoO}_3$ при 500 (1) и 600°C (2).

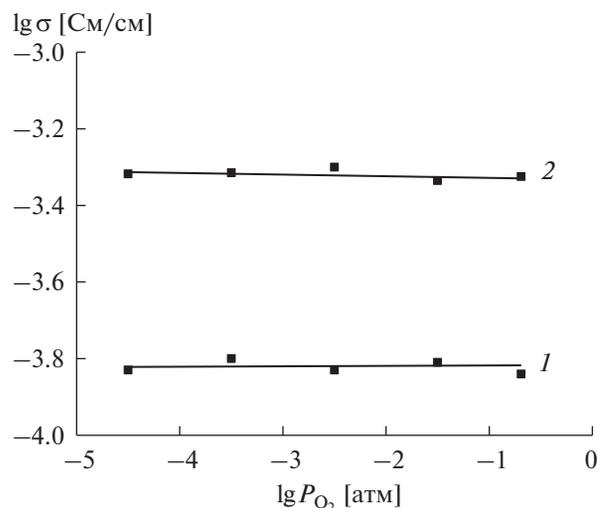


Рис. 8. Зависимость проводимости композита $0.9\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.1\text{MoO}_3$ от давления кислорода в газовой фазе при 500 (1) и 600°C (2).

вид горизонтали, что демонстрирует отсутствие зависимости электропроводности композитов от содержания MoO_3 . Более того, при низких температурах добавка MoO_3 приводит к уменьшению проводимости композитов по сравнению с $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, рис. 7.

Таким образом, композитный эффект проводимости в системе $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3$ отсутствует.

Для того, чтобы установить характер проводимости композитов, были измерены зависимости электропроводности композитов $0.9\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.1\text{MoO}_3$ от парциального давления кислорода в газовой фазе при температурах 500 и 600°C, представленные на рис. 8.

На рис. 8 можно видеть, что проводимость композитов в исследуемом интервале PO_2 не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. Таким образом в композитах $0.9\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3-0.1\text{MoO}_3$, как и в матрице $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, электроперенос осуществляется преимущественно ионами, предположительно O^{2-} и MoO_4^{2-} .

Твердофазное растекание MoO_3 по поверхности $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$

Ранее было показано [10–14], что для всех систем AWO_4-WO_3 и $\text{A}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$, в которых был обнаружен композитный эффект проводимости, характерно явление твердофазного растекания оксида вольфрама(VI) по внутренней поверхности керамики вольфраматов со структурой шеелита или дефектного шеелита. В связи с этим, представляет интерес прояснить, имеется ли

связь между наличием в системе композитного эффекта проводимости и явлением самопроизвольного твердофазного растекания гетерогенной добавки по поверхности зерен матрицы?

С этой целью в настоящей работе предпринято исследование процесса самопроизвольного распространения оксида молибдена по внутренней поверхности керамики $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Для изучения самопроизвольных процессов, происходящих на границе $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3|\text{MoO}_3$, были проведены контактные отжиги в ячейке (3). В результате отжигов происходило увеличение массы брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ и уменьшение массы брикетов MoO_3 , причем суммарная убыль масс брикетов MoO_3 превышала прибыль массы брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ во всех опытах, что связано с частичной возгонкой MoO_3 . Прирост массы брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ был прямо пропорционален времени отжига, рис. 9.

$\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ с обеих контактных сторон приобрел желтоватый оттенок и блеск (свойства, характерные для MoO_3). Методом РФА контактных поверхностей брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ был обнаружен оксид молибдена. Брикет MoO_3 внешне не изменялся, на их поверхности методом РФА молибдат индия не был обнаружен.

СЭМ-ЭДА исследование поперечного сечения брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ после отжига в контакте с MoO_3 в спонтанных условиях ($T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 70$ ч), показало, что брикет молибдата индия значительно обогащен по молибдену вдоль всей его толщины. Среднее соотношение Mo/In по сколу таблетки молибдате оно 1.5. Логично предположить, что

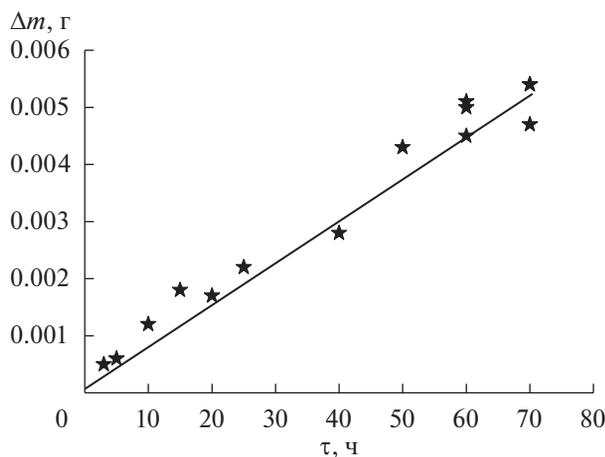


Рис. 9. Зависимость изменения массы брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ от времени отжига в контакте с MoO_3 ($T = 600^\circ\text{C}$).

такой результат — следствие переноса оксида молибдена в брикет молибдата индия. Таким образом, в результате контактных отжигов MoO_3 распространяется по внутренней поверхности $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, и брикет молибдата индия превращается в двухфазный композит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отсутствие композитного эффекта в исследуемой системе свидетельствует о том, что композит $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—MoO}_3$ имеет статистическую распределенную структуру. Это структура, при которой зерна обеих фаз, составляющих композит, равномерно распределены по объему. Ни одна из фаз не образует сплошной пленки на поверхности другой, вследствие чего на межфазной границе матрица/дисперсная добавка не образуется высокопроводящей поверхностной фазы или аморфизованного слоя, которые, как правило, являются причиной возникновения композитного эффекта в композитах максвелловского типа (с матричной распределенной структурой) [10, 11]. Причина того, что поверхностная микрофаза или аморфизованный слой не образуются, может быть связана с тем, что сопрягаемые фазы имеют противоположные коэффициенты термического расширения: у молибдата индия он отрицательный [8], а у оксида молибдена — положительный [21]. Это, по-видимому, препятствует образованию сплошной пленки оксида молибдена на поверхности зерен молибдата, и, как следствие, на межфазной границе $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3|\text{MoO}_3$ не может быть образована поверхностная высокопроводящая микрофаза.

Аналогичная ситуация описана в литературе для композитов, в которых роль матрицы выпол-

няли вольфраматы трехвалентных металлов ($\text{A}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{A} - \text{In, Sc}$), а в качестве дисперсионной добавки выступал электронный полупроводник оксид вольфрама [15]. При добавлении дисперсной добавки до 30 об. % проводимость не изменялась и носила ионный характер, при больших содержаниях (>30 об. %) происходил рост проводимости за счет электронной составляющей. Во всех исследованных системах матрица имела структуру вольфрамата скандия и отрицательный КТР. Напротив, в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{—WO}_3$, в которой в качестве матрицы использовался вольфрамат самария со структурой дефектного шеелита и обе сопрягаемые фазы имели положительный КТР, наблюдали резкий рост ионной проводимости при добавлении к вольфрамату самария 2–15% электронного проводника WO_3 [22], что авторы связывают с образованием высокопроводящей поверхностной неавтономной фазы на межфазной границе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$. На основе вышеизложенных фактов можно предположить, что противоположные значения КТР матрицы и наполнителя являются причиной отсутствия композитного эффекта проводимости в исследуемой системе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7, с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He, T. and Yao, J., Photochromism of molybdenum oxide, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2003, vol. 4, p. 125.
2. Gurlo, A., Bârsan, N., Ivanovskaya, M., Weimar, U., and Göpel, W., In_2O_3 and $\text{MoO}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ thin film semiconductor sensors: interaction with NO_2 and O_3 , *Sens. Actuators B.*, 1998, vol. 47, p. 92.
3. Epifani, M., Siciliano, P., Gurlo, A., Bârsan, N., and Weimar, U., Ambient pressure synthesis of corundum — type In_2O_3 , *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 4078.
4. Solov'eva, A.E., Phase transformations in polycrystalline indium oxide, *Refract. Ind. Ceram.*, 1987, vol. 28, p. 380.
5. Yu, D., Wang, D., and Qian, Y., Synthesis of metastable hexagonal In_2O_3 nanocrystals by a precursor — dehydration route under ambient pressure, *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, p. 1230.

6. Filipek, E., Rychlowska-Himmel, I., and Paczesna, A., Thermal stability of $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ and phase equilibria in the $\text{MoO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ system, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, vol. 109, p. 711.
7. Порай-Кошиц, М.А., Атовмян, Л.О. *Кристаллохимия и стехиометрия координационных соединений молибдена*, М: Наука, 1974, 232 с. [Poray-Koshyts, M.A. and Atovmyan, L.O., *Crystal chemistry and stoichiometry of coordination compounds of molybdenum* (in Russian), Moscow: Nauka, 1974. 232 p.]
8. Fisher, D.J., Negative Thermal Expansion Materials, *Materials Research Foundations*, 2018, vol. 22, p. 178.
9. Zhou, Y., Adams, S., Rao, P.R., Edwards, D.D., Neiman, A., and Pestereva, N., Charge Transport by Polyatomic Anion Diffusion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, p. 6335.
10. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Шарафутдинов, А.Р. и др. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba). *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 680. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Sharafutdinov, A.R., et al., Conduction and transport numbers in metacomposites $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 598.]
11. Пестерева, Н.Н., Жукова, А.Ю., Нейман, А.Я. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{\text{MeWO}_4\cdot x\text{WO}_3\}$ (Me – Sr, Ba). *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1379. [Pestereva, N.N., Zhukova, A.Yu., and Neiman, A.Ya., Transport numbers and ionic conduction of eutectic methacomposites $\{\text{MeWO}_4\cdot x\text{WO}_3\}$ (Me – Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1305.]
12. Партин, Г.С., Пестерева, Н.Н., Корона, Д.В., Нейман, А.Я. Влияние состава композитов $\{(100 - x)\text{CaWO}_4 - x\text{V}_2\text{O}_5\}$ и $\{(100 - x)\text{LaVO}_4 - x\text{V}_2\text{O}_5\}$ на их электропроводность. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1071. [Partin, G.S., Pestereva, N.N., Korona, D.V., and Neiman, A.Y., Effect of composition of $\{(100 - x)\text{CaWO}_4 - x\text{V}_2\text{O}_5\}$ and $\{(100 - x)\text{LaVO}_4 - x\text{V}_2\text{O}_5\}$ composites on their conductivity, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 945.]
13. Котенёва, Е.А., Пестерева, Н.Н., Анимица, И.Е., Уваров, Н.Ф. Транспортные свойства метакомпозитов в эвтектических системах $\text{MAO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ (M = Ca, Sr; A = W, Mo). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 833. [Koteneva, E.A., Pestereva, N.N., Animitsa, I.E., and Uvarov, N.F., Transport properties of metacomposites in eutectic systems $\text{MAO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ (M = Ca, Sr; A = W, Mo), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 739.]
14. Котенева, Е.А., Пестерева, Н.Н., Астапова, Д.В., Нейман, А.Я., Анимица, И.Е. Транспортные свойства на границе $\text{SrMoO}_4/\text{MoO}_3$ и свойства композитных фаз на их основе. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 208. [Koteneva, E.A., Pestereva, N.N., Astapova, D.V., Neiman, A.Y., and Animitsa, I.E., Transport properties of $\text{SrMoO}_4/\text{MoO}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 187.]
15. Нейман, А.Я., Карапетян, А.В., Пестерева, Н.Н. Проводимость композитных материалов на основе $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 (Me = Sc, In). *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 66. [Neiman, A.Ya., Karapetyan, A.V., and Pestereva, N.N., Conductivity of composite materials based on $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ and WO_3 (Me = Sc, In), *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50. p. 58.]
16. Гусева, А.Ф., Пестерева, Н.Н., Отческих, Д.Д., Востротина, Е.Л. Электропроводность композитов $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 718. [Guseva, A.F., Pestereva, N.N., Otchekikh, D.D., and Vostrotina, E.L., Conductivity of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55. p. 544.]
17. Казенас, Е.К., Чижигов, Д.М. *Давление и состав пара над окислами химических элементов*, М.: Наука, 1976. 342 с. [Kazenas, E.K. and Chizhikov, D.M., *Pressure and composition of steam over oxides of chemical elements* (in Russian), Moscow: Nauka, 1976. 342 p.]
18. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Чжоу, Ю., Нечаев, Д.О., Котенёва, Е.А., Ванек, К., Хиггинс, Б., Волкова, Н.А., Корчуганова, И.Г. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $\text{M}^{3+}\{\text{WO}_4\}_3$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 999. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Zhou Y., Nechaev, D.O., Koteneva, E.A., Vanec, K., Higgins, B., Volkova, N.A., and Korchuganova, I.G., The nature and the mechanism of ion transfer in tungstates $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) and $\text{M}^{3+}\{\text{WO}_4\}_3$ (Al, Sc, In) according to the data acquired by the Tubandt method, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49. p. 895.]
19. Higgins, B., Graeve, O.A., and Edwards, D.D., New methods for preparing submicrometer powders of the tungstate-ion conductor $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ and its Al and In analogs, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 96, p. 2402.
20. Adachi, G., Imanaka, N., and Tamura, S., Rare earth ion conduction in solids, *J. Alloys Compd*, 2001, vols. 323–324, p. 534.
21. Alfonso, J.E., Garzón, R., and Moreno, L.C., Behavior of the thermal expansion coefficient of $\alpha\text{-MoO}_3$ as a function of the concentration of the Nd^{3+} ion, *Physica B: Condensed Matter*, 2012, vol. 407, p. 4001.
22. Гусева, А.Ф., Пестерева, Н.Н., Востротина, Е.Л., Отческих, Д.Д., Лопатин, Д.А. Ионная проводимость твердых растворов и композитов на основе $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 475. [Guseva, A.F., Pestereva, N.N., Vostrotina, E.L., Otchekikh, D.D., and Lopatin, D.A., Ionic conductivity of solid solutions and composites based on $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56. p. 447.]

УДК 544.6.018.42-16

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННЫХ СУРЬМОЙ И ОЛОВОМ¹

© 2021 г. А. В. Климова^{a, b, *}, З. А. Михайловская^a, Е. С. Буянова^{a, b}, С. А. Петрова^c

^aИнститут геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химический факультет, Екатеринбург, Россия

^cИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: bbgiongyongchy@gmail.com

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 06.02.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Статья посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута, замещенного сурьмой и оловом в подрешетке молибдена. Для полученных составов были установлены области гомогенности и изучены структурные особенности. Определены параметры элементарной ячейки и объемная плотность образцов. Методом ИК-спектроскопии определены характеристические частоты связей металл-кислород. Общая электропроводность составов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 200–825°C. Построены температурные и проанализированы концентрационные зависимости проводимости.

Ключевые слова: молибдаты висмута, допирование, сурьма, олово, кислород-ионные проводники, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021080053

ВВЕДЕНИЕ

Кислород-ионные проводники являются перспективными материалами мембран кислородных датчиков, каталитических систем, газоразделительных устройств, топливных элементов. По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, молибдаты висмута с колончатой структурой относятся к этой категории соединений.

В структуре колончатых молибдатов висмута имеются, с одной стороны, колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$, обеспечивающие анизотропный перенос ионов кислорода, а с другой стороны, квазижидкая подрешетка, состоящая из полиэдров MoO_n и изолированных ионов висмута (рис. 1) [1–3].

При комнатной температуре $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, выше 310°C переходит в моноклинную модификацию, что приводит к повышению его электропроводящих характеристик. Обратный переход в триклинную модификацию сопровождается резким

снижением электропроводности. Замещение позиций висмута или молибдена в $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$ другими атомами может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств. Высокая подвижность молибден-кислородной подрешетки нивелирует размерный фактор иона-заместителя, что определяет чрезвычайно разнообразие возможных допантов. Теоретически допустимо замещение висмута в колонках $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$; замещение “изолированных” позиций висмута; замещение молибдена в молибден-кислородных полиэдрах [4–6].

Как было отмечено выше, группировка MoO_n в колончатых молибдатах висмута не связана жестко с другими структурными элементами, что позволяет ей не только совершать необходимые для ионного транспорта ротационные движения, но и допускает внедрение в структуру подобных по координации, но совершенно отличных по размерам ионов, например фосфора [7, 8]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности замещения позиций молибдена в колончатых молибдатах висмута оловом и сурьмой, которые ранее в качестве допантов не рассматривались, а сурьма, в силу своей природы (полуметалл), в принципе используется довольно редко. Для оценки воз-

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

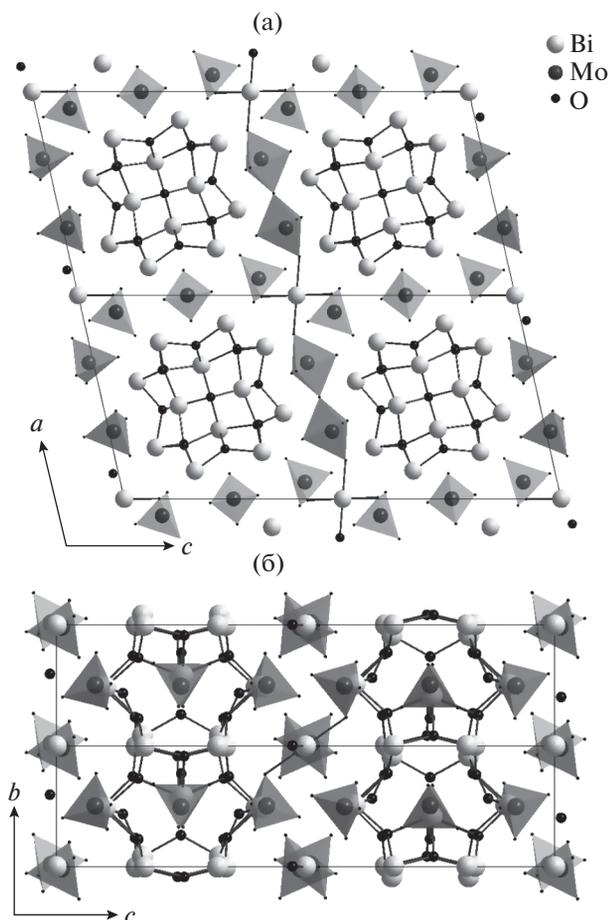


Рис. 1. Структура $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$ в проекциях на плоскость xoz (а) и xoy : (б), модель Ling [3].

можных эффектов за счет применения указанных элементов, как ионов-заместителей, рассмотрим примеры иных оксидных соединений.

При 580°C для молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM) наблюдается фазовый переход первого рода [9]. Калориметрические исследования образцов показали, что введение легирующей примеси Sb в LM приводит к снижению температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ с 570 до 520°C и к существенному подавлению этого перехода. В области высоких температур проводимость полученных твердых растворов также увеличивается, авторы объясняют это образованием дополнительных кислородных вакансий после введения пентавалентной сурьмы на позиции шестивалентного молибдена.

При синтезе сложных оксидов в восстановительных условиях сурьма проявляет степень окисления +3 и легко занимает позиции трехвалентных металлов с большими координационными числами (6–8), например железа или висмута. Авторами [10] был проведен синтез твердых растворов с общими формулами $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{MoO}_6$, где $0 \leq x \leq 2$. Отмечена хорошая проводимость полу-

ченных соединений. При введении сурьмы в молибдаты железа происходит искажение структуры FeMoO_4 и, за счет этого, модификация его каталитических характеристик: повышение селективности в процессах окисления изобутана и уменьшение скорости разрушения катализатора [11].

Возможность замещения оловом проанализирована для широкого круга самых разных по свойствам и составу оксидов. Например, аналогично системам с сурьмой, исследованы составы LM с оловом. Олово может находиться в степени окисления Sn^{2+} и Sn^{4+} и, следовательно, при введении в структуру может создавать дополнительные кислородные вакансии, приводящие к увеличению проводимости. Авторами [12] по стандартной твердофазной методике был синтезирован ряд соединений состава $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0-0.3$). Они обнаружили, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ между $550-570^\circ\text{C}$ сдвигается в сторону более низких температур при повышении концентрации допанта. Отмечено увеличение энергии активации электропроводности с возрастанием концентрации вводимого иона, что мешает миграции ионов кислорода. Только в температурном диапазоне $520-590^\circ\text{C}$ образцы с концентрацией Sn $x \leq 0.05$ имеют проводимость выше, чем для LM. С увеличением концентрации допанта при температурах выше 590°C проводимость твердых растворов последовательно снижается.

Таким образом, введение сурьмы и олова на позиции молибдена в колончатых молибдатах висмута перспективно для возможной стабилизации полиморфных модификаций и повышения электропроводящих свойств подобных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые твердые растворы с общими формулами $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($x \leq 0.7$, $\Delta x = 0.1$), $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($x \leq 1.0$, $\Delta x = 0.1$) синтезированы по стандартной керамической технологии при использовании следующих исходных оксидов: Bi_2O_3 (ос. ч.), MoO_3 (ос. ч.), SnO_2 (ос. ч.) и Sb_2O_3 . Оксид сурьмы получен гидролизом SbCl_3 (ос. ч.) в горячей подкисленной воде с последующим отмыванием и сушкой осадка. Аттестация полученного Sb_2O_3 проведена методами химического и рентгенофазового анализов. Исходные оксиды предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Сурьма в оксиде Sb_2O_3 при отжиге на воздухе выше $683-723$ К, согласно [13], повышает степень окисления до +4...+5, что позволяет предположить ее максимальное значение в конечном продукте. Смеси тщательно гомогенизировали и прессовали в брикеты. Брикеты помещали в тигли на прослойку из порошка этого же состава (для

минимизации взаимодействия с тиглем) и подвергли отжигу в две стадии. Первая стадия – отжиг при 823 К (24 ч), затем закаливание брикета помещением его в воду комнатной температуры. Вторая стадия – отжиг при 1163 К, затем медленное охлаждение вместе с печью. Границы области гомогенности и существования структурных модификаций, структурные параметры полученных твердых растворов определены методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker AXS (ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, детектор VANTEC, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, θ/θ геометрия) в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}125^\circ$ с шагом 0.02° . Частотные характеристики связей металл–кислород устанавливали методом ИК-фурье-спектроскопии путем снятия ИК-спектров отражения (спектрометр Nicolet 6700 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart Orbit, средняя и дальняя ИК-области).

Анализ распределения частиц порошков по размерам методом дифракции лазерного излучения был выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu (источник света – фиолетовый полупроводниковый лазер, длина волны 375 нм). Анализ микроструктуры спеченных образцов проведен с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 X-Max 80.

Денситометрические измерения осуществляли пикнометрически (порошок) и гидростатическим взвешиванием плотно спеченных керамических брикетов, покрытых тонким слоем гидроизолирующего лака. Пористость образцов определяли как результат соотношения полученных экспериментальных и теоретических рентгенографических плотностей.

Оценку величины общей электропроводности полученных молибдатов висмута проводили методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами и интервале температур $200\text{--}825^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения на импедансметре Elins Z-3000 (интервал частот 3 МГц–10 Гц). Для анализа годографов импеданса был использован метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам аттестации порошков методом РФА для всех серий образцов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($x \leq 0.7$, $\Delta x = 0.1$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($x \leq 1.0$, $\Delta x = 0.1$) граница области гомогенности твердых растворов ограничена значением $x = 0.3$. В случае серии $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ триклинная модифи-

кация твердых растворов существует до $x \leq 0.2$, в случае $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ – до $x \leq 0.1$ (Пр. гр. $P-1$). При увеличении концентрации допанта происходит стабилизация моноклинной модификации молибдата висмута (Пр. гр. $P2/c$). На рис. 2 в качестве примера приведена рентгеновская дифрактограмма образца $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ для $x = 0.3$. С использованием метода Ритвельда (пакет Fullprof [14]) проведено уточнение структуры и рассчитаны параметры элементарной ячейки. В качестве стартовых были выбраны модели, описанные в работе [15].

Методом лазерного светорассеяния установлено, что размер частиц полученных порошков отвечает средним значениям для твердофазного метода синтеза и составляет для серии $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ $0.3\text{--}50$ мкм, для серии $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ $0.3\text{--}30$ мкм, частицы склонны к агломерации. Максимум распределения приходится на интервал $5\text{--}12$ мкм.

Согласно денситометрическому анализу, полученные из исследуемых порошков керамические брикеты хорошо спекаются, среднее значение общей пористости брикетов составляет от 2 до 5%.

Микроструктура и состав брикетированных образцов из области гомогенности исследованы методом электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом (ЭДА). На рис. 3 приведены микрофотографии сколов брикетов некоторых образцов, иллюстрирующие их однородность и отсутствие посторонних включений. Согласно результатам ЭДА, для спеченных брикетов характерно равномерное распределение элементов в соответствии с номинальным составом.

Как следует из табл. 1 и 2 с рассчитанными параметрами элементарной ячейки замещенных сурьмой и оловом молибдатов висмута, в рамках триклинной симметрии для всех составов наблюдается возрастание объема ячейки по сравнению с матричным соединением, что связано с замещением молибдена допантами большего ионного радиуса ($r\text{Mo}^{6+} = 0.41 \text{ \AA}$, $r\text{Sb}^{3+} = 0.76 \text{ \AA}$, $r\text{Sb}^{5+} = 0.60 \text{ \AA}$, $r\text{Sn}^{4+} = 0.55 \text{ \AA}$, $KЧ = 4$) [17]. При этом параметр b практически не изменяется, так как жесткость элементарной ячейки в данном направлении определяется висмут-кислородными слоями, а основной вклад в увеличение объема вносит антибатное изменение параметров a и c . С ростом концентрации допанта при переходе в моноклинную модификацию происходит уменьшение объема элементарной ячейки, вероятно связанное с локальной перестройкой кислородной подрешетки, что описано в более ранних работах [15, 16]. В частности, для образцов чистого и допированного $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$ было показано, что при нахождении молибдата висмута в триклинной модификации, молибден проявляет смешан-

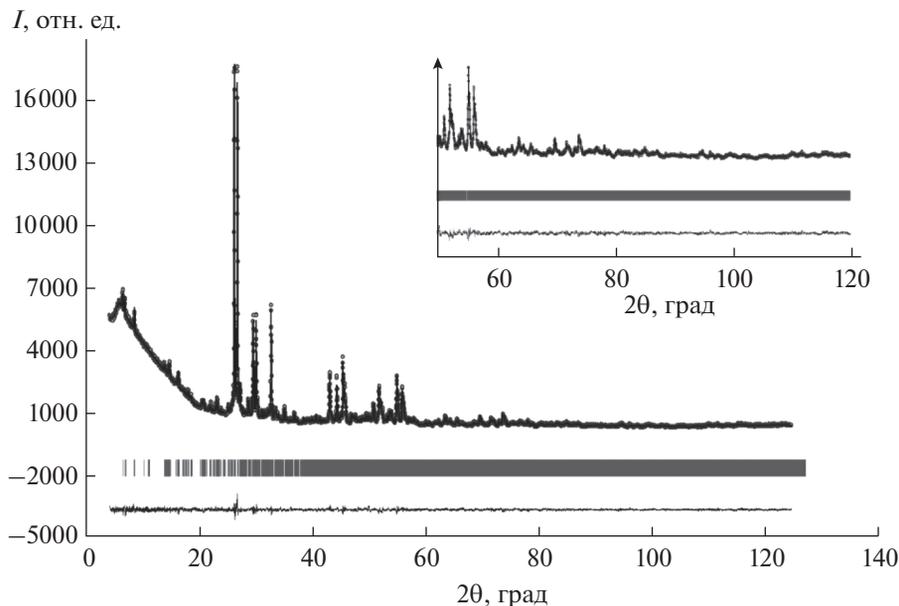


Рис. 2. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$, $x = 0.3$. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчетная кривая, штрихи – положение рефлексов, в нижней части – разностная кривая. На вставке представлен фрагмент в больших углах, показывающий сходимость экспериментальных и модельных кривых при малых значениях интенсивностей рефлексов ($R_{\text{Bragg}} = 4.98$, $R_{\text{F}} = 3.40$, $R_{\text{exp}} = 8.56$, $R_{\text{p}} = 11.3$, $R_{\text{wp}} = 10.5$, $\chi^2 = 1.93$).

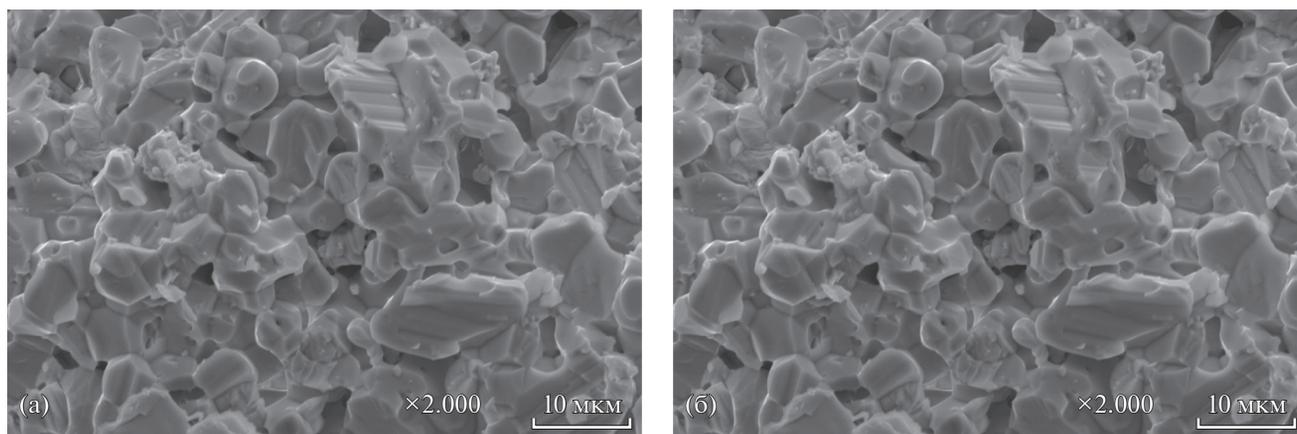


Рис. 3. СЭМ-изображения сколов образцов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ (б), $x = 0.2$.

ную координацию по кислороду (координационные числа 4 и 5). Если сложный оксид находится в моноклинной модификации – исключительно тетраэдрическую координацию. Таким образом, при повышении симметрии элементарной ячейки в ходе допирования или повышения температуры происходит уменьшение эффективного размера полиэдра MoO_n и сжатие элементарной ячейки.

В ИК-спектрах твердых растворов (рис. 4) для составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$, как и в матричном соединении, наблюдаются характеристические

полосы, отвечающие колебаниям типичных для молибдатов висмута связей висмут – кислород, молибден – кислород [18]. Полосы поглощения в области $560\text{--}400\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным и деформационным колебаниям связей $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ [19], в области $680\text{--}900\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}$, симметричным и асимметричным колебаниям тетраэдров MoO_4 . При увеличении концентрации допантов сдвига характеристических полос связи $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ не происходит. Колебания связи $\text{Sn}\text{--}\text{O}$ обычно наблюдаются в диапазоне $670\text{--}560\text{ см}^{-1}$

Таблица 1. Значения параметров элементарной ячейки для составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

Sn, x	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						
		$a \pm 0.002, \text{ \AA}$	$b \pm 0.001, \text{ \AA}$	$c \pm 0.005, \text{ \AA}$	$\alpha \pm 0.01, \text{ град}$	$\beta \pm 0.01, \text{ град}$	$\gamma \pm 0.01, \text{ град}$	$V \pm 0.01, \text{ \AA}^3$
0	P-1	11.799	5.803	24.744	89.87	102.75	89.90	1652.42
0.1	P-1	11.800	5.805	24.756	89.87	102.852	89.94	1653.27
0.2	P-1	11.786	5.805	24.780	89.95	102.892	89.93	1652.64
0.3	P2/c	11.749	5.803	24.785	90	102.84	90	1647.57

Таблица 2. Значения параметров элементарной ячейки для составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

Sb, x	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						
		$a \pm 0.002, \text{ \AA}$	$b \pm 0.001, \text{ \AA}$	$c \pm 0.005, \text{ \AA}$	$\alpha \pm 0.01, \text{ град}$	$\beta \pm 0.01, \text{ град}$	$\gamma \pm 0.01, \text{ град}$	$V \pm 0.01, \text{ \AA}^3$
0	P-1	11.799	5.803	24.744	89.87	102.75	89.90	1652.42
0.1	P-1	11.800	5.805	24.750	89.85	102.83	89.90	1653.01
0.2	P2/c	11.795	5.804	24.762	90	102.88	90	1652.50
0.3	P2/c	11.783	5.804	24.775	90	102.89	90	1651.63

[20], и в настоящей работе в ИК-спектре зафиксированы небольшие по интенсивности полосы поглощения при 665 и 643 см^{-1} , что подтверждает присутствие олова в пробах.

Аналогично для составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ теоретически в области $900\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ могут наблюдаться полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей $\text{Sb}\text{--}\text{O}$ [21, 22] ($768\text{--}718 \text{ см}^{-1}$ – симметричные валентные колебания связи $\text{Sb}\text{--}\text{O}$, полосы в ин-

тервале $595\text{--}508 \text{ см}^{-1}$ – ассиметричные колебания), однако из-за наложения характеристических полос, отвечающих колебаниям связей висмут – кислород, молибден – кислород отдельно колебания связи $\text{Sb}\text{--}\text{O}$ обнаружить не удалось.

Общая электропроводность серий $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур $825\text{--}200^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения. Характерные для всех исследуемых со-

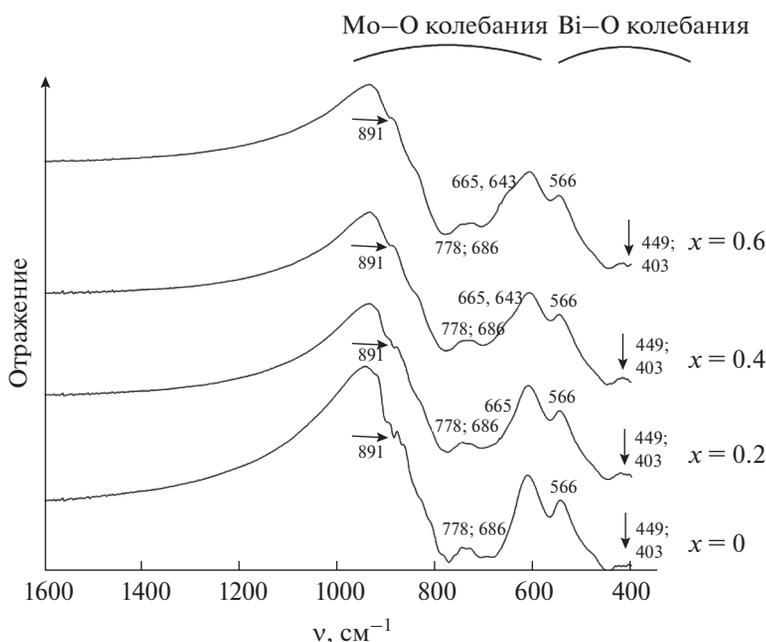


Рис. 4. ИК-спектры серии $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$.

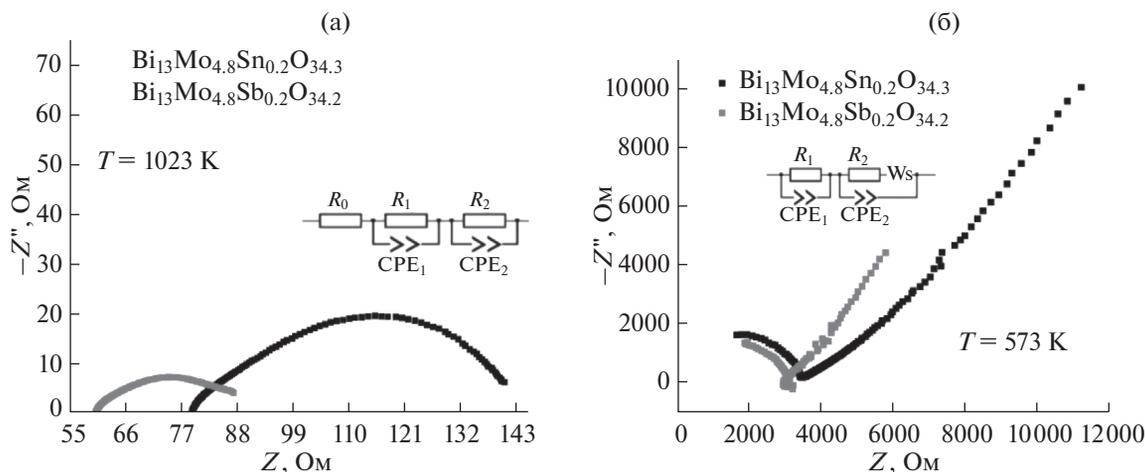


Рис. 5. Годографы импеданса составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{34.3}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{34.2}$ при 1023 (а) и 573°С (б).

единений типичные годографы импеданса и описывающие их эквивалентные схемы приведены на рис. 5 для высокотемпературной (650–890°С) и низкотемпературной области (300–550°С).

Импедансная диаграмма при температурах выше 650°С представляет асимметричный полукруг, который может быть описан (рис. 5а) эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления R_0 и двух элементов Войта R_1 – CPE_1 и R_2 – CPE_2 . Значение CPE – T составляет величину 10^{-5} – 10^{-6} Ф, что позволяет отнести параметр R_0 к общему сопротивлению образца, а элементы Войта – к описанию электродного процесса [23].

В низкотемпературной области импедансная диаграмма имеет вид незавершенного (часто сложенного из двух плохо разделяемых) полукруга с “хвостом”, что позволяет предположить эквивалентную схему (рис. 5б) из двух цепочек $R_1 + CPE_1$ и $R_2 + CPE_2$ и элемента Варбурга W_s . Соединение $R_1 + CPE_1$ относится к общему сопротивлению образца (емкостной параметр CPE_1 – T около 10^{-11} Ф) и описывает малый полукруг, $R_2 + CPE_2$ относится к электродному процессу (CPE_2 составляет 10^{-6} Ф). Элемент Варбурга характеризует затрудненный с понижением температуры диффузионный процесс и вносит основной вклад в сопротивление системы.

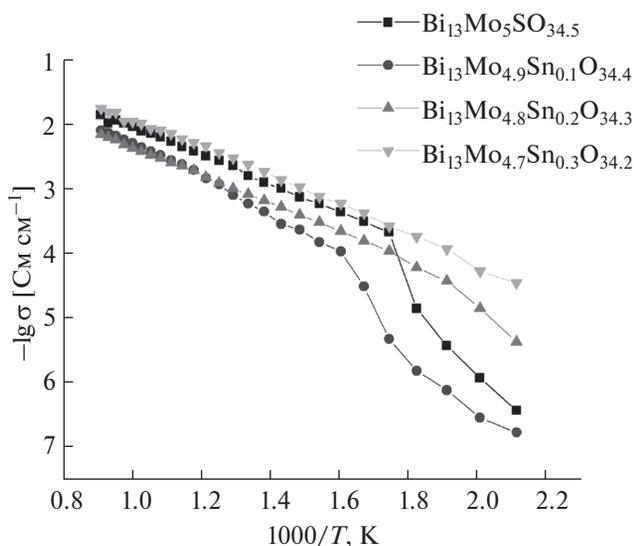


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности соединений состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$.

На основе кривых импеданса построены температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах, представленные на рис. 6 и 7. На температурных кривых для обеих серий образцов заметны перегибы, по всей видимости отвечающие фазовому переходу из триклинной в моноклинную модификацию с ростом температуры, причем температура перехода падает с ростом концентрации допанта от 300 до 200°С и ниже (для состава с $x = 0.3$ в серии с оловом), что аналогично другим молибдатам [8, 15], и в целом находится в согласии с рентгеновскими исследованиями структуры образцов. Однако стоит отметить, что несмотря на стабилизацию моноклинной модификации при определенных значениях x , у некоторых составов все-таки происходят обратимые изменения в циклах нагревание-охлаждение. Например, составы $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3$), согласно РФА, после синтеза находятся в моноклинной модификации, однако на зависимостях $\lg \sigma$ – $1000/T$, снятых в режиме охлаждения, можно заметить небольшие перегибы в области 200–240°С. Существенного влияния на

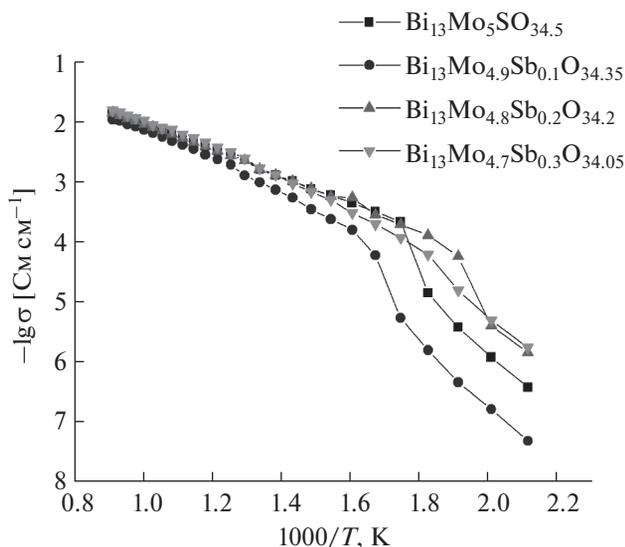


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности соединений состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$.

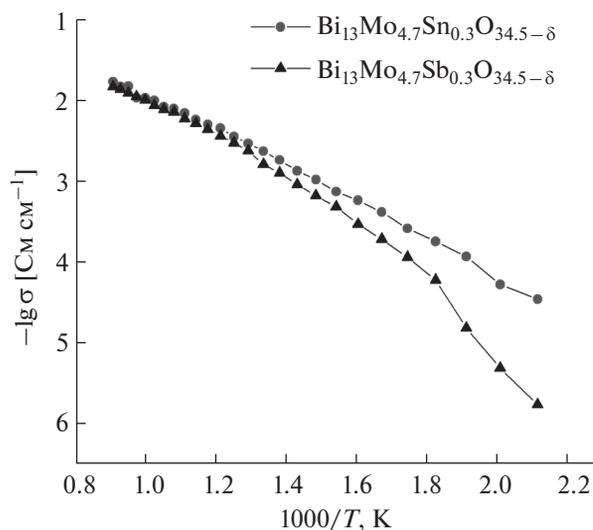


Рис. 8. Сравнение температурных зависимостей электропроводности исследуемых соединений.

величину электропроводности родоначальника серий при температурах выше 650°C (т.е., моноклинной модификации) введение сурьмы и олова не оказывает, величина энергии активации высокотемпературного участка зависимости $\lg\sigma-1000/T$ практически не изменяется и находится в диапазоне $0.42-0.48$ эВ. Этот факт также находится в согласии с литературными данными по другим молибдатам, следовательно, сложная колончатая структура исходного соединения не оказывает существенного влияния на электроперенос в подобных материалах. Гораздо более значимый разброс наблюдается в низкотемпературной части, где максимальными значениями электропроводности обладают составы, кристаллизующиеся при этих температурах в моноклинной форме.

Таблица 3. Удельная электропроводность соединений составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ при 350 и 750°C

Состав	$\sigma_{350^\circ\text{C}}$, Cm cm^{-1}	$\sigma_{750^\circ\text{C}}$, Cm cm^{-1}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$	4.48×10^{-4}	1.07×10^{-2}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{34.4}$	1.11×10^{-4}	5.98×10^{-3}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{34.3}$	2.28×10^{-4}	4.94×10^{-3}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{34.2}$	6.06×10^{-4}	1.79×10^{-2}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{34.35}$	1.60×10^{-4}	8.38×10^{-3}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{34.2}$	5.50×10^{-4}	1.04×10^{-2}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{34.05}$	3.06×10^{-4}	1.17×10^{-2}

Значения для электропроводности твердых растворов приведены в табл. 3. Таким образом, в исследованной области температур все составы имеют величину общей электропроводности в интервале $4.95 \times 10^{-8}-1.79 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Электропроводность $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$, допированного Sb, будет несколько ниже во всей области температур, чем электропроводность при допировании Sn (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По стандартной твердофазной технологии синтезированы сложные оксиды составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ($y \leq 1.0$, $\Delta y = 0.1$), определены их области гомогенности и границы существования триклинной и моноклинной модификаций. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута (группа симметрии, параметры элементарных ячеек). Проведено исследование образцов методом ИК-спектроскопии для уточнения положения атомов в структуре. Методом импедансной спектроскопии выявлены характер и особенности импедансных спектров и температурных зависимостей электропроводности исследуемых составов. Наибольшую электропроводность показывают молибдаты висмута, допированные оловом и сурьмой с концентрацией допанта $x = 0.3$. По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6 государственного задания ИГГ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Buttrey, J.D., Compositional and structural trends among the bismuth molybdates, *Top. Catalysis*, 2001, vol. 15, p. 235.
- Vannier, R.N., Mairesse, G., Abraham, F., and Nowogrocki, G., $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ Solid Solution Type in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ Ternary Diagram, *J. Solid State Chem.*, 1996, vol. 122, p. 394.
- Ling, C.D., Miller, W., Johnson, M.R., and Richard, D., Local Structure, Dynamics, and the Mechanisms of Oxide Ionic Conduction in $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 4607.
- Castro, A., Enjalbert, R., Baules, P., and Galy, G., Synthesis and Structural Evolution of the Solid Solution $\text{Bi}(\text{Bi}_{12-x}\text{Te}_x\text{O}_{14})\text{Mo}_{4-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{20}$ ($0 \leq x < 2.5$), *J. Solid State Chem.*, 1998, vol. 139, p. 185.
- Galy, J., Enjalbert, R., Rozier, P., and Millet, P., Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ system, *Solid State Sci.*, 2003, vol. 5, p. 165.
- Enjalbert, R., Hasselmann, G., and Galy, J., $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$ Columns and Lone Pairs E in $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$: Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ System, *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 131, p. 236.
- Vannier, R.N., Danzé, S., Nowogrocki, G., Marielle, H., and Mairesse, G., A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$ columns, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136, p. 51.
- Михайловская, З.А., Буянова, Е.С., Петрова, С.А., Морозова, М.В., Еремина, К.С. Одномерные кислородно-ионные проводники на основе замещенных фосфором молибдатов висмута: получение и характеристики. *Журн. неорг. химии*. 2017. Т. 62. С. 1555. [Mikhaylovskaya, Z.A., Buyanova, E.S., Petrova, S.A., Morozova, M.V., and Eremina, K.S., One-dimensional oxygen-ion conductors based on phosphorus-substituted bismuth molybdates: Preparation and characterization, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, p. 1549.]
- Alekseeva, O.A., Verina, I.A., Sorokina, N.I., Kharitonova, E.P., and Voronkova, V.I., Structure and Properties of Antimony-Doped Lanthanum Molybdate $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, *Crystallogr. Rep.*, 2011, vol. 56, p. 435.
- Bégué, P., Enjalbert, R., Galy, J., and Castro, A., Single-crystal X-ray investigations of the structures of $\gamma(\text{H})\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ and its partially substituted As^{3+} and Sb^{3+} homologues, *Solid State Sci.*, 2000, vol. 2, p. 637.
- Graziani, M. and Rao, C.N.R., Advances in Catalyst Design: Proceedings of the 2nd Workshop on Catalyst Design, *Singapore: World Scientific*, 1993, vol. 2, p. 412.
- Borah, L.N. and Pandey, A., Impedance studies of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{9-\delta}$ oxide ion conductors, *Acta Metall Sin-Engl.*, 2013, vol. 26, p. 425.
- Лидин, Р.А., Молочко, В.А., Андреева, Л.Л. *Химические свойства неорганических веществ*, М.: Химия, 2000, 480 с. [Lidin, R.A., Molochko, V.A., and Andreeva, L.L., *Chemical properties of inorganic substances* (in Russian), Moscow: Khimiya, 2000, 480 p.]
- Rodriguez-Carvajal, J., Recent developments of the program FULLPROF, *CPD Newsletter*, 2001, vol. 26, p. 12.
- Mikhaylovskaya, Z.A., Petrova, S.A., Abrahams, I., Buyanova, E.S., Morozova, M.V., and Kellerman, D.G., Structure and conductivity in iron-doped $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-\delta}$, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 3983. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2543-1>
- Mikhaylovskaya, Z.A., Petrova, S.A., Buyanova, E.S., and Abrahams, A., High-Temperature Studies of the Structure of Complex Oxides Based on $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-\delta}$, *J. Struct. Chem.*, 2018, vol. 59, p. 2001.
- Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sect. A.*, 1976, vol. 32, p. 751.
- Li, H.H., Li, K.W., and Wang, H., Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials, *Mat. Chem. Phys.*, 2009, vol. 116, p. 134.
- Paul, T. and Ghosh, A., Structure and vibrational properties of $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) oxygen ion conductors, *J. Alloy Compd.*, 2014, vol. 613, p. 146.
- Ayeshamariam, A., Ramalingam, S., Bououdina, M., and Jayachandran, M., Preparation and characterizations of SnO_2 nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations, *Spectrochim. Acta A*, 2014, vol. 118, p. 1135.
- Geng, L., Meng, C.Y., Lin, C.S., and Cheng, W.D., A new strontium antimonate^{III} $\text{Sr}_5\text{Sb}_{22}\text{O}_{38}$: Synthesis, crystal structure and characterizations, *J. Solid State Chem.*, 2013, vol. 203, p. 74.
- Deng, Z., Chen, D., Tang, F., Ren, J., and Muscat, A.J., Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section, *Nano Res.*, 2009, vol. 2, p. 151.
- Irvine, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Advanced Materials*, 1990, vol. 2, p. 132.

УДК 541.133.1

ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$) СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА¹

© 2021 г. Н. И. Сорокин^{a, *}, Д. Н. Каримов^a, И. И. Бучинская^a^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*e-mail: nsorokin I@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.08.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована концентрационная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(y)$ продуктов кристаллизации в квазибинарных системах RF_3-PbF_2 ($R = Pr, Nd$) в области составов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.22$), обогащенных редкоземельным компонентом RF_3 . Однофазные тисонитовые (пр. гр. $P\bar{3}c1$) твердые растворы $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ получены из расплава методом направленной кристаллизации для $y < 0.1$. Максимальная величина проводимости σ_{dc} при 296 ± 1 К равна 7×10^{-5} и 3×10^{-5} См/см для кристаллов составов $Pr_{0.96}Pb_{0.04}F_{2.96}$ и $Nd_{0.95}Pb_{0.05}F_{2.95}$ соответственно. При содержании PbF_2 более 9–10 мол. % образцы становятся двухфазными, появляется вторая фаза – флюоритовый твердый раствор $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$, и их ионная проводимость снижается.

Ключевые слова: ионная проводимость, твердые электролиты, неорганические фториды, структура тисонита, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021070136

ВВЕДЕНИЕ

В конденсированных системах RF_3-MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ и $R =$ редкоземельные элементы (РЗЭ) $La-Lu, Y$) образуются широкие области нестехиометрических фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой тисонита (тип LaF_3) [1]. Эти фазы представляют собой анион-дефицитные гетеровалентные твердые растворы с переменным числом ионов в элементарной кристаллической ячейке. Они обладают высокой ионной (по фтору) электропроводностью, обусловленной введением больших концентраций структурных дефектов при изоморфных замещениях катионов R^{3+} на M^{2+} , и рассматриваются в качестве наиболее перспективных фторпроводящих твердых электролитов для источников тока нового поколения, работающих при комнатной температуре (без нагрева) [2–5].

Задача увеличения ионной проводимости (особенно при комнатной температуре) тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ за счет варьирования их химического состава является актуальной. Ранее в работах [5–7] нами проведена оптимизация твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с $M = Ca, Sr$ и Ba по

проводимости σ_{dc} (dc – direct current) на постоянном токе при комнатной температуре. Для процедуры оптимизации использовали кристаллы этих фаз, выращенные из расплава методом Бриджмена. Полученные результаты [5–7] и данные [8–14] показывают, что концентрационные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(y)$ для тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с $R = La, Ce, Pr$ и Nd характеризуются максимумами при содержании 5 ± 2 мол. % MF_2 ($M = Ca, Sr$ и Ba), т.е. для значений $y = 0.05 \pm 0.02$.

Из фазовых диаграмм систем RF_3-MF_2 ($M = Ca, Sr$ и Ba) [1] следует, что большинство тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ также имеют температурные максимумы на кривых плавкости (конгруэнтный характер плавления). Это открывает возможность выращивания из расплава однородных по составу кристаллов этих твердых растворов. Однако составы максимумов на кривых плавкости и проводимости, как правило, не совпадают.

В отличие от твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с щелочноземельными элементами $M = Ca, Sr$ и Ba , электрофизические свойства фаз $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ практически не изучены, несмотря на их ожидаемую высокую проводимость, а области существования тисонитовых твердых растворов в системах RF_3-PbF_2 определены приблизительно. Согласно

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

данным [15], тисонитовые фазы $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ образуются в системах с $R = La-Nd, Y$. Для систем с $R = La-Gd$ область существования этих фаз примыкает к трифториду РЗЭ. В системах с $R = Tb-Nd, Y$ по перитектической реакции образуются бертоллидные фазы, область существования которых резко сокращается с уменьшением ионного радиуса R^{3+} . Высокая летучесть PbF_2 , большая разница в температурах плавления компонентов PbF_2 и RF_3 , а также инконгруэнтный характер плавления (для $R = Tb-Nd, Y$) и полиморфизм ($R = Gd$) препятствуют получению кристаллов твердых растворов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ из расплава. Кроме того, дифторид свинца имеет высокую реакционную способность и сильно подвержен пирогидролиту. Наиболее перспективными для выращивания из расплава можно считать твердые растворы с $R = La-Sm$, из которых высокая проводимость может ожидать у фаз $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ с $R = La, Ce, Pr$ и Nd .

Максимальным изоморфно вошедшим содержанием свинца в кристаллах LaF_3 , доказанным рентгенофлуоресцентным анализом, является значение 0.33 ± 0.01 мас. % PbF_2 [16]. В этих экспериментах PbF_2 использовался в качестве “раскислителя” для подавления пирогидролита при выращивании кристаллов LaF_3 . В [17] приводятся сведения о твердофазном синтезе тисонитовой фазы $Ce_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ с $y = 0.04 \pm 0.01$ при $800^\circ C$ в золотых ампулах. Ранее нами в работе [18] были изучены области существования твердых растворов $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ и $Nd_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ и получены поликристаллические образцы этих соединений методом направленной кристаллизации в тиглях специальной конструкции. Предельная изоморфная растворимость PbF_2 в твердых растворах составила величину $y = 0.09 \pm 0.02$ и 0.10 ± 0.02 для матриц на основе PrF_3 и NdF_3 соответственно.

Целью работы является исследование ионной проводимости продуктов кристаллизации $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ в квазибинарных системах RF_3-PbF_2 ($R = Pr, Nd$) в области составов, обогащенных трифторидами РЗЭ ($0 \leq y \leq 0.22$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллизация фаз $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.22$) с $R = Pr$ и Nd осуществлялась из расплава методом Бриджмена. В качестве исходных реактивов использовали порошки PbF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich), PrF_3 и NdF_3 (чистота 99.99 мас. %, LANHIT). Для очистки от кислородсодержащих примесей исходные порошки предварительно просушили в вакууме и переплавляли в атмосфере CF_4 . Температурный градиент в ростовой зоне составлял ~ 100 К/см. Эксперименты проводились двумя способами. В первом способе приме-

нялся квазигерметичный тигель [19]. Компоненты загружались в тигель, расплав гомогенизировался, и осуществлялось его перемещение в градиентном тепловом поле. Во втором способе применялось дозирующее устройство, позволяющее подпитывать расплав легколетучим компонентом [20]. Плавленные гранулы PbF_2 помещались в дозатор, который вакуумноплотно устанавливался на верхний фланец ростовой камеры. Расплав исходного RF_3 подпитывался через это устройство летучим компонентом PbF_2 и кристаллизовался с заданной скоростью. Разница в качестве полученных образцов фаз $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$, как с применением квазигерметичного тигля, так и при подпитке расплава с помощью дозатора, не наблюдалась. Общие потери на испарение (преимущественно PbF_2) в экспериментах с дозатором были выше и превышали 15 мас. % от массы загруженной шихты.

Состав продуктов кристаллизации оценивался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) по аналитическим концентрационным зависимостям параметров решетки твердых растворов, полученным в [15, 18]. Регистрация дифрактограмм продуктов кристаллизации проводилась с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Параметры элементарных ячеек присутствующих в образцах кристаллических фаз (в рамках пр. гр. $P\bar{3}c1$ и $Fm\bar{3}m$) рассчитывались методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения HighScore Plus (PANanalytical, Нидерланды).

Кристаллические були $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ с $y \leq 0.01$, полученные описанными выше способами, были моноблочными и визуально однородными. Продукты кристаллизации с $y \sim 0.04-0.05$ представляли собой однофазные тисонитовые (пр. гр. $P\bar{3}c1$) твердые растворы, но имели поликристаллическую структуру, обусловленную высокой скоростью кристаллизации. Попытки снижения скорости протяжки тигля приводили практически к полному испарению PbF_2 независимо от способа получения.

На рис. 1 приведены дифрактограммы и внешний вид некоторых полученных образцов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$. При увеличении доли фторида свинца $y > 0.1$ продукты кристаллизации становятся двухфазными, дополнительно детектируется кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза насыщенного твердого раствора $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($x \sim 0.4$) [15].

Для электрофизических измерений использовались плоскопараллельные диски, вырезанные из центральных частей полученных заготовок. Торцевые поверхности образцов тщательно шлифовались.

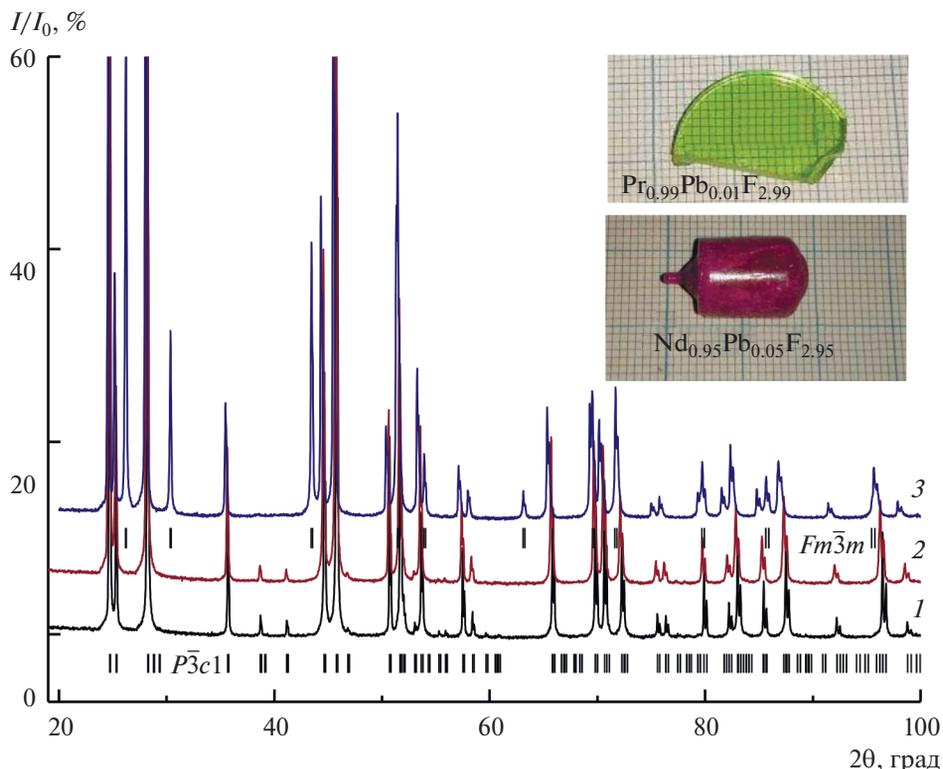


Рис. 1. Вид образцов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ и рентенограммы порошка $Nd_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ для составов $y = 0.01$ (1), 0.05 (2) и 0.11 (3). Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз указанных пространственных групп.

Статическая электропроводность σ_{dc} на постоянном токе полученных продуктов кристаллизации в системах RF_3-PbF_2 ($R = Pr, Nd$) измерялась методом импедансной спектроскопии при комнатной температуре (296 ± 1 К). В качестве материала инертных электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимических ячеек $Ag | \text{кристалл} | Ag$ выполнялись в диапазонах частот $5-5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1-10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM-507), в вакууме ~ 1 Па. Методика электрофизических измерений приведена в [21]. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла 5%. Ориентирование образцов относительно кристаллографических осей не проводилось, так как величиной анизотропии электропроводности тисонитовых кристаллов можно пренебречь [11, 22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера на рис. 2 приведены годограф импеданса $Z^*(\omega)$, частотные зависимости его составляющих и эквивалентная электрическая схема для электрохимической системы $Ag | Pr_{0.99}Pb_{0.01}F_{2.99} | Ag$. При низких частотах годограф $Z^*(\omega)$ представлен прямой линией, идущей под углом к оси абсцисс, которая соответствует

элементу $P_{el}(\omega)$ с постоянным фазовым углом и моделирует электрические процессы на границе кристалл/электрод. При повышении частоты наблюдается полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, которая соответствует параллельному соединению сопротивления R_b и элемента $P_b(\omega)$ и моделирует электрические процессы в объеме кристалла. Величина R_b отвечает объемному сопротивлению образца. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых кристаллах. Для поликристаллических образцов находилась общая проводимость образца, ее разделение на объемный и межкристаллитный вклады не проводилось.

Ионный транспорт двухзарядных (Pb^{2+}) и трехзарядных (Pr^{3+} , Nd^{3+}) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена ионами F^- . На это прямо указывают результаты исследования методом ^{19}F ЯМР тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) [23–25], в которых обнаружена высокая подвижность ионов F^- .

Значения анионной проводимости изученных образцов приведены в табл. 1. На рис. 3 показаны зависимости ионной проводимости продуктов кристаллизации от состава. Можно видеть, что

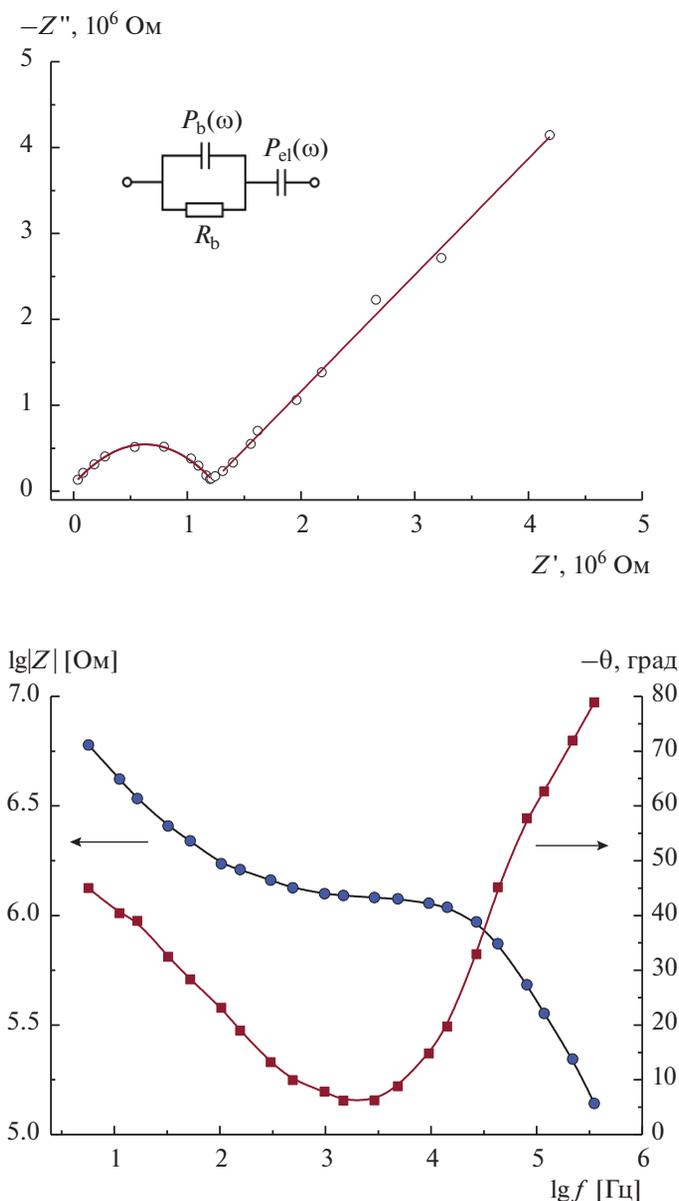


Рис. 2. Годограф импеданса $Z^*(\omega)$, частотные зависимости модуля импеданса, фазового угла и эквивалентная электрическая схема для системы $\text{Ag}|\text{Pr}_{0.99}\text{Pb}_{0.01}\text{F}_{2.99}|\text{Ag}$ при 296 К. Объемное сопротивление кристалла $R_b = 1.2 \times 10^6$ Ом.

для обеих систем зависимости $\sigma_{\text{dc}}(y)$ имеют сходный вид. Максимальные значения проводимости наблюдаются в областях существования твердых растворов при 4–5 мол. % PbF_2 . Значения σ_{dc} равны 7×10^{-5} и 3×10^{-5} См/см для $\text{Pr}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{F}_{2.96}$ и $\text{Nd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ соответственно. Введение PbF_2 в тисонитовую матрицу PrF_3 демонстрирует более высокие значения электропроводности, чем в случае матрицы NdF_3 .

Проведенный анализ электрофизических данных для тисонитовых твердых растворов с $R = \text{Pr}$ и Nd показал, что составы максимумов проводи-

мости для кристаллов $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ совпадают с составами максимумов для ранее [5–7] изученных кристаллов $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{Nd}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$. Механизм ионной проводимости в тисонитовых кристаллах $R_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ обусловлен миграцией вакансий фтора V_{F}^{\bullet} , образующихся вследствие гетеровалентных замещений катионов РЗЭ R^{3+} на M^{2+} , кластеры дефектов не обнаружены [26–28]. При переходе в двухфазную область ионная проводимость образцов снижается.

На рис. 3 для сравнения приведены данные [29] по проводимости для твердых растворов

Таблица 1. Ионная проводимость σ_{dc} при 296 ± 1 К продуктов кристаллизации в системах RF_3-PbF_2 (сведения о фазовом составе продуктов кристаллизации приведены в [18])

$R = Pr$		$R = Nd$	
содержание PbF_2 , мол. %	σ_{dc} , См/см	содержание PbF_2 , мол. %	σ_{dc} , См/см
1	9.4×10^{-7}	1	6.8×10^{-7}
4.2	7.3×10^{-5}	5	2.9×10^{-5}
11.8	3.1×10^{-5}	11	6.0×10^{-6}
21.4	2.2×10^{-5}	13.2	6.6×10^{-6}
		21.6	2.6×10^{-6}

$Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$, $R = La, Ce$ и Gd со структурой флюорита (тип CaF_2). В ряду РЗЭ Pr и Nd находятся между Ce и Gd . Можно видеть, что в системах PbF_2-RF_3 тисонитовые кристаллы $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ обладают более высокой фтор-ионной проводимостью по сравнению с флюоритовыми кристаллами $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($x \leq 0.4$).

На рис. 4 показаны зависимости ионной проводимости тисонитовых твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$) при $y = 0.04-0.05$.

Проводимость образцов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ несколько ниже, чем проводимость кристаллов с $M = Ca, Sr$. Однако следует заметить, что электрофизические свойства фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr$) измеряли на монокристаллических образцах в отличие от поликристаллических $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$. Для повышения их ионной проводимости необходимо получить Pb -содержащие твердые электролиты в виде однородных кристаллов без блочной (зернистой) структуры.

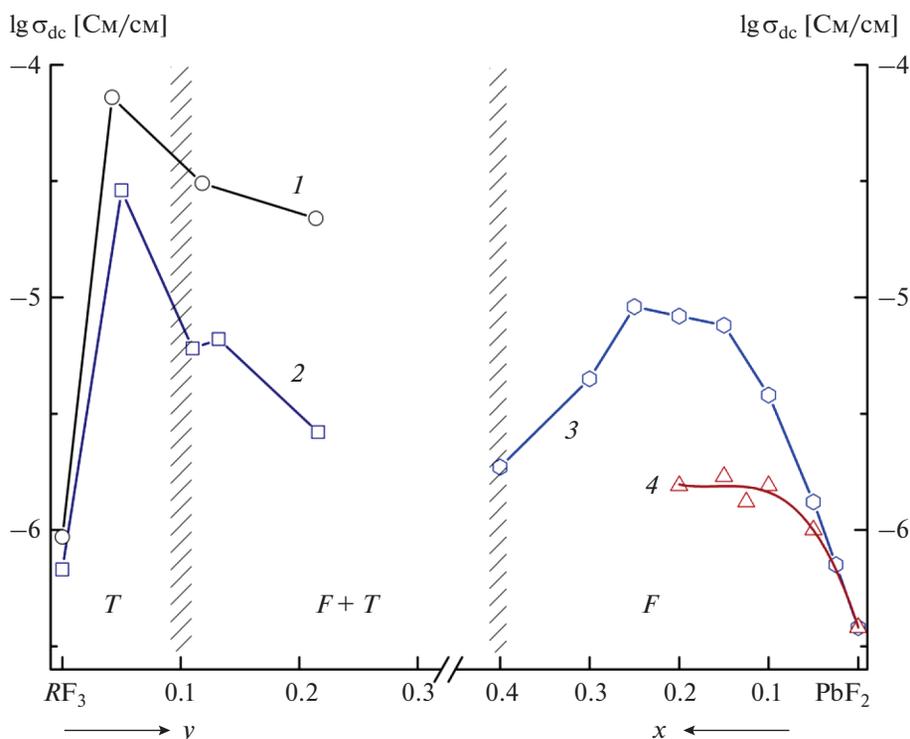


Рис. 3. Концентрационные зависимости ионной проводимости продуктов кристаллизации в системах PrF_3-PbF_2 (1), NdF_3-PbF_2 (2); флюоритовых твердых растворов $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$, $R = La, Ce$ (3) и Gd (4) (поликристаллы) [29]. Вертикальные штриховые линии показывают усредненные границы существования тисонитовых (T) и флюоритовых (F) твердых растворов в системах RF_3-PbF_2 ($R = La-Nd$) [18].

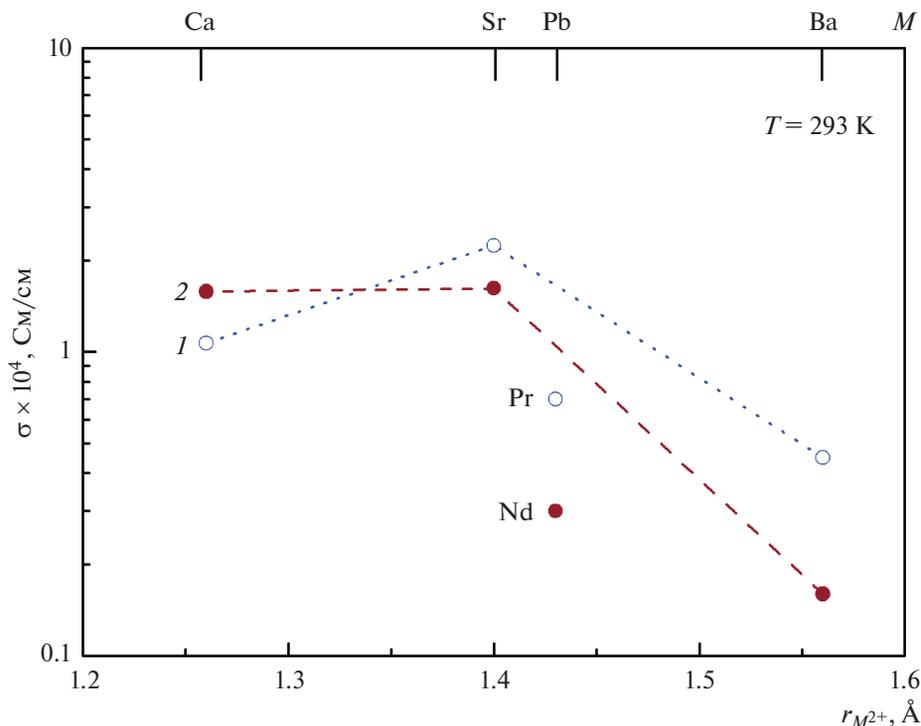


Рис. 4. Зависимости ионной проводимости тисонитовых твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) при $y = 0.04-0.05$: (1) $\text{Pr}_{1-y}M_yF_{3-y}$ и (2) $\text{Nd}_{1-y}M_yF_{3-y}$, $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ – монокристаллы [5–7], $M = \text{Pb}$ – поликристаллы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена ионная проводимость продуктов кристаллизации в системах $\text{PrF}_3\text{--PbF}_2$ и $\text{NdF}_3\text{--PbF}_2$ в области составов, обогащенных трифторидами РЗЭ. Обнаружены максимумы на зависимостях проводимости $\sigma_{dc}(y)$ при концентрации 4–5 мол. % PbF_2 . Введение PbF_2 в тисонитовую матрицу PrF_3 демонстрирует более высокие значения электропроводности при сопоставимых концентрациях фторида свинца. Значения проводимости σ_{dc} равны 7×10^{-5} и 3×10^{-5} См/см для кристаллов составов $\text{Pr}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{F}_{2.96}$ и $\text{Nd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ при комнатной температуре соответственно. Это позволяет рассматривать их в качестве низкотемпературных фторпроводящих твердых электролитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН за использование его оборудования (проект RFMEFI62119X0035).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-02-

00877) в части отработки методики выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН в части характеристики свойств кристаллов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sobolev, V.P., *The Rare Earth Trifluorides*, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona: Ed. Institut d’Estudis Catalans, Spain, 2000–2001. 960 p.
- Mahammad, I., Witter, R., Fichtner, M., and Anji Reddy, M., Introducing interlayer electrolytes: toward room temperature high potential solid state rechargeable fluoride ion batteries, *Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 1553.
- Motohashi, K., Nakamura, T., Kimura, Y., Uchimoto, Y., and Amezawa, K., Influence of microstructures on conductivity in tysonite-type fluoride ion conductors, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 338, p. 113.
- Liu, L., Yang, L., Liu, M., Wang, X., Li, X., Shao, D., Luo, K., Luo, Z., and Chen, G., A flexible tysonite-type $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ @PEO-based composite electro-

- lyte for the application of advanced fluoride ion battery, *J. Energy Storage*, 2019, vol. 25, p. 100886.
5. Sobolev, B.P., Sorokin, N.I., and Bolotina, N.B. *Nonstoichiometric Single Crystals $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ and $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Rare Earth Elements$) as Fluorine-Conducting Solid Electrolytes, in Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*, Tressaud, A. and Poeppelmeier, K., Eds, Amsterdam: Elsevier., 2016, p. 465.
 6. Сорокин, Н.И., Соболев, Б.П., Кривандина, Е.А., Жмурова, З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита (LaF_3). II. Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y$; $M = Sr, Ba$). *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 123. [Sorokin, N.I., Sobolev, B.P., Krivandina, E.A., and Zhmurova, Z.I., Optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite-type structure (LaF_3) for conductivity at 293 K: 2. Nonstoichiometric phases $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y$; $M = Sr, Ba$), *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, no. 1, p. 123.]
 7. Соболев, Б.П., Сорокин, Н.И., Кривандина, Е.А., Жмурова, З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита (LaF_3). I. Нестехиометрические фазы $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y$). *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 4. С. 609. [Sobolev, B.P., Sorokin, N.I., Krivandina, E.A., and Zhmurova, Z.I., 293-K conductivity optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite structure (LaF_3): I. Nonstoichiometric phases $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y$), *Crystallogr. Rep.*, 2014, vol. 59, no. 4, p. 550.]
 8. Takahashi, T., Iwahara, H., and Ishikawa, T., Ionic conductivity of doped cerium trifluoride, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, p. 280.
 9. Мурин, И.В., Глумов, О.В., Амелин, Ю.В. Механизм ионного переноса в LaF_3 , *Журн. приклад. химии*. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474. [Murin, I.V., Glumov, O.V., and Amelin, Yu.V., Ion transfer mechanism in LaF_3 , *J. Appl. Chem. USSR*, 1980, vol. 53, no. 7, p. 1132.]
 10. Мурин, И.В., Глумов, О.В., Соболев, Б.П. Электропроводность твердых электролитов на основе CeF_3 , *Вестник ЛГУ*. 1980. № 10. С. 84. [Murin, I.V., Glumov, O.V., and Sobolev, B.P., Electrical conductivity of solid electrolytes based on CeF_3 , *Vestnik LGU* (in Russian), 1980, no. 10, p. 84.]
 11. Roos, A., van de Pol, F.C.M., Keim, R., and Schoonman, J., Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$, *Solid State Ionics*, 1984, vol. 13, p. 191.
 12. Geiger, H., Schon, G., and Strook, H., Ionic conductivity of single crystals of the non-stoichiometric tysonite phase $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.14$), *Solid State Ionics*, 1985, vol. 15, p. 155.
 13. Трновцова, В., Федоров, П.П., Фурар, И. Фторидные твердые электролиты. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 668. [Trnovcova, V., Furar, I., and Fedorov, P.P., Fluoride solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 630.]
 14. Вергентьев, Т.Ю., Баншиков, А.Г., Королева, Е.Ю., Соколов, Н.С., Захаркин, М.В., Окунева, Н.М. Продольная проводимость тонких пленок и гетероструктур, основанных на LaF_3-SrF_2 , *Научно-технич. Ведомости СПб политех. университета. Физ.-мат. науки*. 2013. Т. 4–2(182). С. 76. [Vergentev, T.Yu., Bانشchikov, A.G., Koroleva, E.Yu., Sokolov, N.S., Zaharkin, M.V., and Okuneva, N.M., In-plane conductivity of thin films and heterostructures based on LaF_3-SrF_2 , *J. St. Petersburg State Polytechnical University. Phys.-Math.*, 2013, vol. 4-2, no. 182, p. 76.]
 15. Бучинская, И.И., Федоров, П.П. Дифторид свинца и системы с его участием. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. [Buchinskaya, I.I. and Fedorov, P.P., Lead difluoride and related systems, *Russ. Chem. Reviews*, 2004, vol. 2004, no. 4, p. 371.]
 16. Кривандина, Е.А., Жмурова, З.И., Бережкова, Г.Н., Соболев, Б.П., Глушкова, Т.М., Киселев, Д.Ф., Фирсова, М.М., Штыркова, А.Р. Рост, плотность, механические свойства твердых растворов $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) со структурой тисонита. *Кристаллография*. 1995. Т. 40. № 4. С. 741. [Krivandina, E.A., Zhmurova, Z.I., Berezhkova, G.N., Sobolev, B.P., Glushkova, T.M., Kiselev, D.F., Firsova, M.M., and Shtyrkova, A.R., Growth, density, mechanical properties of $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) solid solutions with tysonite structure, *Crystallogr. Rep.*, 1995, vol. 40, no. 4, p. 686.]
 17. Федоров, П.П. Дис. “Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов” *д-ра хим. наук*, М., МИТХТ, 1991. 608 с. [Fedorov, P.P., *Dissertation “High-temperature chemistry of the condensed state of systems with trifluorides of rare-earth elements as a basis for obtaining new materials”*(in Russian), Moscow: MITKhT, 1991, 608 p.]
 18. Бучинская, И.И., Архарова, Н.А., Иванова, А.Г., Каримов, Д.Н. Выращивание кристаллов твердых растворов со структурой тисонита в системах PbF_2-RF_3 ($R = Pr, Nd$). *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 1. С. 147. [Buchinskaya, I.I., Arkharova, N.A., Ivanova, A.G., and Karimov, D.N., Growth of crystals of solid solutions with tysonite structure in the $PbF_2 - RF_3$ systems ($R = Pr, Nd$), *Crystallogr. Rep.*, 2020, vol. 65, no. 1, p. 147.]
 19. Каримов, Д.Н., Киреев, В.В., Дымшиц, Ю.М., Бучинская, И.И., Соболев, Б.П., Богдашич, О.В. Гигель для выращивания кристаллов высоколетучих материалов. *Пат. 153101 (Россия)*. 2014. [Karimov, D.N., Kireev, V.V., Dymshitz, Yu.M., Buchinskaya, I.I., Sobolev, B.P., and Bogdashich, O.V., Crucible for growing crystals of high volatile materials, Pat. 153101 (Russia), 2014.]
 20. Каримов, Д.Н., Бучинская, И.И., Дымшиц, Ю.М. Способ выращивания кристаллов или получения сплавов флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}M'_xF_2$, где $M = Ca, Sr, Ba$; $M' = Pb, Cd$; x – мольная доля компонента $M'F_2$. *Пат. 2742638 (Россия)*, 2020. [Karimov, D.N., Buchinskaya, I.I., and Dymshitz, Yu.M., A method of growing crystals or obtaining alloys of fluorite solid solutions $M_{1-x}M'_xF_2$, where $M = Ca, Sr, Ba$; $M' = Pb, Cd$; x is the mole fraction of the $M'F_2$ component, Pat. 2742638 (Russia), 2020.]

21. Иванов-Шиц, А.К., Сорокин, Н.И., Федоров, П.П., Соболев, Б.П. Проводимость твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.40$). *Физика твердого тела*. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748. [Ivanov-Shitz, A.K., Sorokin, N.I., Fedorov, P.P., and Sobolev, B.P., Conductivity of solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.40$), *Sov. Solid State Phys.*, 1983, vol. 25, no. 6, p. 1007.]
22. Сорокин, Н.И., Соболев, Б.П. Анионная проводимость монокристаллов нестехиометрических фаз $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) со структурой тисонита (LaF_3) при высоких температурах. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 420. [Sorokin, N.I. and Sobolev, B.P., Anionic high-temperature conduction in single crystals of nonstoichiometric phases $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) with the tysonite (LaF_3) structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 398.]
23. Мацулев, А.Н., Бузник, В.М., Лившиц, А.И., Федоров, П.П., Соболев, Б.П. Исследования методом ЯМР строения и ионного транспорта в диамагнитных твердых электролитах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. *Физика твердого тела*. 1988. Т. 30. № 12. С. 3554. [Matsulev, A.N., Buznik, V.M., Livshitz, A.I., Fedorov, P.P., and Sobolev, B.P., NMR studies of the structure and ion transport in diamagnetic solid electrolytes $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, *Sov. Solid State Phys.*, 1988, vol. 30, no. 12, p. 2043.]
24. Привалов, А.Ф., Мурин, И.В. Разупорядочение ионной подвижности в суперионном проводнике LaF_3 со структурой тисонита по данным ^{19}F ЯМР. *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 9. С. 1616. [Privalov, A.F. and Murin, I.V., Ion-motion disorder in a tysonite superionic conductor from ^{19}F NMR data, *Physics of the Solid State*, 1999, vol. 41, no. 9, p. 1482.]
25. Fujara, F., Kruk, D., Lips, O., Privalov, A.F., Sinitsyn, V., and Stork, H., Fluorine dynamics in LaF_3 -type fast ionic conductors – Combined results of NMR and conductivity techniques, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 2350.
26. Хрыкина, О.Н., Сорокин, Н.И., Верин, И.А., Болотина, Н.Б., Соболев, Б.П. Дефектная структура и ионная проводимость кристаллов $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) “as grown” с высоким содержанием SrF_2 . *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 4. С. 559. [Khrykina, O.N., Sorokin, N.I., Verin, I.A., Bolotina, N.B., and Sobolev, B.P., Defect structure and ionic conductivity of as-grown $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) crystals with high SrF_2 content, *Crystallogr. Rep.*, 2017, vol. 62, no. 4, p. 545.]
27. Болотина, Н.Б., Черная, Т.С., Калюканов, А.И., Верин, И.А., Сорокин, Н.И., Фыкин, Л.Е., Исакова, Н.Н., Соболев, Б.П. Связь дефектного строения с фтор-ионной проводимостью кристаллов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) по данным рентгеновской и нейтронной дифракции. *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 3. С. 391. [Bolotina, N.B., Chernaya, T.S., Kalyukanov, A.I., Verin, I.A., Sorokin, N.I., Fykin, L.E., Isakova, N.N., and Sobolev, B.P., Relationship between the defect structure and fluorine-ion conductivity of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) crystals according to X-ray and neutron diffraction data, *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, no. 3, p. 346.]
28. Болотина, Н.Б., Калюканов, А.И., Черная, Т.С., Верин, И.А., Бучинская, И.И., Сорокин, Н.И., Соболев, Б.П. Рентгенографическое и нейтроннографическое исследование дефектной структуры кристаллов “as grown” нестехиометрической фазы $\text{Y}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$. *Кристаллография*. 2013. Т. 58. № 4. С. 574. [Bolotina, N.B., Kalyukanov, A.I., Chernaya, T.S., Verin, I.A., Buchinskaya, I.I., Sorokin, N.I., and Sobolev, B.P., X-ray and neutron diffraction study of the defect crystal structure of the as-grown nonstoichiometric phase $\text{Y}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$, *Crystallogr. Rep.*, 2013, vol. 58, no. 4, p. 575.]
29. Мурин, И.В. Суперионные проводники: аномально высокая ионная проводимость в неорганических фторидах. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1984. № 2(1). С. 53. [Murin, I.V., Superionic conductors: abnormally high ionic conductivity in inorganic fluorides, *Izv. SO AN SSSR, Chem. Sci.* (in Russian), 1984, no. 2(1), p. 53.]

УДК 544.6.018.42-16

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ BaSm₂S₄–ZrS₂, CaY₂S₄–ZrS₂¹

© 2021 г. М. А. Пентин^{a, *}, Л. А. Калинина^a, Е. В. Кошелева^a, Ю. Н. Ушакова^a, И. В. Мурин^b

^aВятский государственный университет, Институт химии и экологии, Киров, Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: maksimpentin@gmail.com

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 24.12.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Композитные материалы CaY₂S₄–ZrS₂ (I) и BaSm₂S₄–ZrS₂ (II), синтезированные из оксидных прекурсоров керамическим и цитратно-нитратным способами, аттестованы методами РФА и ЭМЗА с последующим картированием. Применение цитратно-нитратной подготовки образцов композита (II) приводит к загрязнению продуктов, в то время как керамическая подготовка позволяет получить гетерогенную систему: твердый раствор (ТР) сульфида самария в тиосамарате бария и цирконийсодержащие фазы ZrS₂ и BaZrS₃. По данным картирования в системе (I) с керамической подготовкой образцов и содержанием более 5 мол. % ZrS₂ присутствуют две фазы – CaY₂S₄ и Y₂ZrS₅. Выявлено, что керамическая подготовка композитных материалов увеличивает электропроводность на 2–2.5 порядка величины по сравнению с базисными ионными солями, а золь–гель-подготовка только на 1–1.5 порядка. Исследование вклада ионной проводимости позволило характеризовать материал (II) с содержанием до 5 мол. % допанта как ионный проводник, с содержанием 10–30 мол. % допанта как смешанный ионно-электронный проводник. В композитном материале (I) превалирует ионный вклад проводимости. Исследовано влияние допанта на природу ионной проводимости. В гетерогенных смесях (I) и (II) преимущественно сульфидионный перенос базисных тиосамарата бария и титоттрата кальция сохраняется, но несколько увеличивается доля катионного переноса.

Ключевые слова: титоттрат кальция, тиосамарат бария, композиты, сульфид циркония

DOI: 10.31857/S0424857021070100

ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты (ТЭ) с проводимостью по ионам серы являются неизменным атрибутом электрохимических устройств (ЭХУ) с электродами из простых и сложных сульфидов. В соответствии с критериями реализации анионного переноса [1, 2] наиболее перспективными с точки зрения существования сульфидионной проводимости являются тернарные сульфиды MeLn₂S₄ (Me – щелочноземельный, Ln – лантаноид) со структурными мотивами Th₃P₄, Yb₃S₄, CaFe₂O₄ [3–6]. Наиболее высокий вклад сульфидионного переноса можно ожидать в сульфидах структурного типа (СТ) Yb₃S₄ и CaFe₂O₄ [6, 7]. Однако их сопротивление, более низкое, чем у фаз СТ Th₃P₄, остается достаточно высоким, что существенно мешает использованию этих фаз в таких ЭХУ, как топливные элементы или насосы для изменения нестехиометрии серы в полупроводниковых сульфидах.

Одним из методов повышения проводимости ТЭ является гетерогенное допирование с целью увеличения межфазных поверхностей, что приводит к образованию дополнительных дефектов.

В монографии Н.Ф. Уварова [8], в работах Дж. Вагнера и др. [9], Й. Майера и др. [10], В. Пономаревой и др. [11], А. Неймана и др. [12, 13] рассматриваются различные подходы к выбору гетерогенной добавки, а также к способам получения композитов с проводимостью по катионам и кислород-ионам.

Возможность получения композиционных материалов с проводимостью по ионам серы впервые рассмотрена в работах [14, 15], где в качестве ионных солей используются сульфидпроводящие BaSm₂S₄ (СТ CaFe₂O₄), CaY₂S₄ и CaYb₂S₄ (СТ Yb₃S₄), а в качестве гетерогенной добавки – слоистый дисульфид циркония. Однако, по данным [15], гетерогенное допирование дисульфидом циркония титоттербиата кальция приводит к уменьшению электропроводности. Кроме того, несмотря на положительный эффект, достигнутый при допировании дисульфидом циркония

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

тернарных сульфидов CaY_2S_4 и BaSm_2S_4 , ряд вопросов остается открытым.

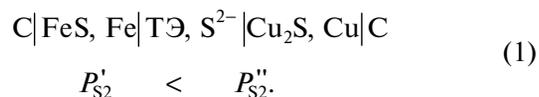
В настоящей работе исследовалось влияние способа получения кислородного прекурсора на электролитические свойства сульфидного композита, влияние допанта на природу ионной проводимости, сделана попытка прогнозирования механизмов дефектообразования и ионного переноса на границах раздела фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез BaSm_2S_4 проводили из оксидной шихты с цитратно-нитратной и керамической предысторией, а синтез CaY_2S_4 — с керамической предысторией. Методом высокотемпературных реакций оксидную шихту сульфидировали в потоке очищенного аргона с сероуглеродом. Состав исходной шихты в случае цитратно-нитратной предыстории $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ч. д. а.), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), в случае керамической предыстории BaCO_3 (ч. д. а.), Sm_2O_3 (ос. ч.) и CaCO_3 (ч. д. а.), Y_2O_3 (х. ч.), соответственно. Сухие оксидные смеси представляли собой двухфазную смесь кубических модификаций Sm_2O_3 и BaO , а также Y_2O_3 и CaO [14, 15]. Режимы синтеза описаны ранее [3, 4]. Полученные образцы таблетировали и подвергали гомогенизирующему отжигу. В качестве допанта использовали ранее полученный ZrS_2 [14].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu) (излучение CuK_α). Рентгенограммы снимали в области углов $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.02° , временем экспозиции 0.6 с при скорости вращения образца 60 об/мин. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения STOE WinXPOW. Морфологию образцов исследовали методом электронного микроскопического анализа (ЭМЗА) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV (Япония), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCA X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Термогравиметрические исследования осуществляли на дериватографе DTG-60 (Япония) в тиглях из оксида алюминия на воздухе. Электрофизические свойства измеряли с помощью метода высокочастотной кондуктометрии и метода импедансной спектроскопии. Метод высокочастотной кондуктометрии осуществляли в двухэлектродной ячейке с графитовыми электродами на измерителе иммитанса E7-20 (Беларусь). Температурные зависимости электропроводности снимали в режиме охлаждения на частоте 100 кГц в интервале температур 445–667 К. Исследование средних ионных чисел переноса осуществляли с помощью метода ЭДС в очищенном аргоне при пилообразном изменении температуры в интервале от 412 до 458°C. Для исследования сульфидсодержащих

систем методом ЭДС собирали гальваническую ячейку:



Равновесные значения ЭДС элемента (1) устанавливались во времени в течение 1–1.5 ч, а затем регистрировались с помощью потенциостата PS-30 (Elins, Россия).

Тип ионной проводимости оценивали методом ЭДС в концентрационных цепях с переносом с электродами, обратимыми относительно сульфид-ионов. Эксперимент проводили в ячейке с разделенным газовым пространством в атмосфере очищенного аргона при температурах 623–703 К. Регистрацию данных так же осуществляли с помощью потенциостата PS-30 (Elins, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестация сульфидных полупродуктов

Электронные микрофотографии сульфидных полупродуктов представлены на рис. 1–3.

Поверхность ионной соли BaSm_2S_4 , полученной золь–гель-методом, характеризуется неоднородным распределением частиц. Присутствуют как мелкие частицы, так и большие спеченные области. Поверхность базисной соли с керамической предысторией, напротив, характеризуется более равномерным распределением частиц.

Поверхность базисной соли CaY_2S_4 характеризуется равномерным распределением частиц.

По рис. 3 можно судить о слоистой структуре полученного ZrS_2 .

Дифрактограмма тиосамарата бария (СТ CaFe_2O_4) с керамической предысторией показывает наличие одной фазы BaSm_2S_4 , а в образце с цитратно-нитратной предысторией оксидной шихты кроме основного компонента BaSm_2S_4 присутствуют небольшие количества непрореагировавших Sm_2S_3 и BaS , образующихся в процессе синтеза. Дифрактограмма ZrS_2 содержит только пики дисульфида циркония.

На рентгенограмме ионной соли тиоиттрата кальция присутствуют только пики соответствующего соединения. Таким образом, результаты РФА свидетельствуют о полной сульфидизации полупродуктов.

Аттестация композиционных смесей

По результатам электронно-зондового микроанализа синтезированные образцы отвечают заданному элементному составу в случае как цитратно-нитратной, так и керамической предысто-

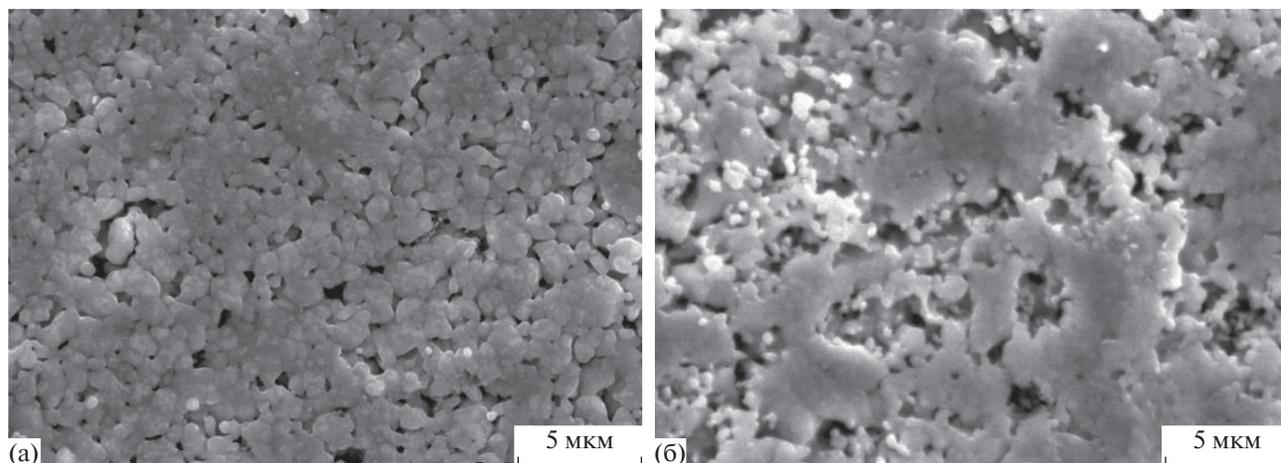


Рис. 1. Микрофотографии ионной соли – BaSm_2S_4 с различной предысторией получения оксидной шихты, ув. $\times 5000$: (а) керамический метод; (б) цитратно-нитратный метод. Температура гомогенизации для керамического и цитратно-нитратного метода – 1373 К.

рии. Содержание кислорода в приповерхностном слое находится в пределах погрешности метода.

В соответствии с полученными ранее [15] данными, рентгенограммы тиосамарата бария, допированного дисульфидом циркония, с цитратно-нитратной предысторией содержат рефлексы ионной соли BaSm_2S_4 , рефлексы бинарного сульфида Sm_2S_3 и пики новых сульфидных фаз: BaZrS_3 и Ba_2SiS_4 .

Рентгенограммы образцов тиосамарата бария с керамической предысторией (рис. 4), допированные до 10 мол. % ZrS_2 , содержат рефлексы BaSm_2S_4 и BaZrS_3 .

При увеличении содержания допанта свыше 10 мол. % ZrS_2 появляются новые фазы – нерастворившийся Sm_2S_3 , избыток исходного допанта ZrS_2 и $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ (сдвоенный перовскит).

Распределение элементов (Ba, Sm, S, Zr) по поверхности образцов с керамической предысторией в системе (100 – x) мол. % BaSm_2S_4 –x мол. % ZrS_2 , где x = 5, 15, 25 мол. % ZrS_2 исследовали с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии с созданием карт элементов. На рис. 5 показаны изображения спеченных образцов, поверхность которых характеризуется для всех составов достаточно однородным распределением таких элементов, как сера и барий. Кроме того, можно отметить области, которые обогащены цирконием и характеризуются полным отсутствием самария, а также области, обогащенные самарием и лишенные циркония.

С учетом данных РФА, области, не содержащие цирконий, соответствуют твердым растворам сульфида самария в тиосамарате бария. Обла-

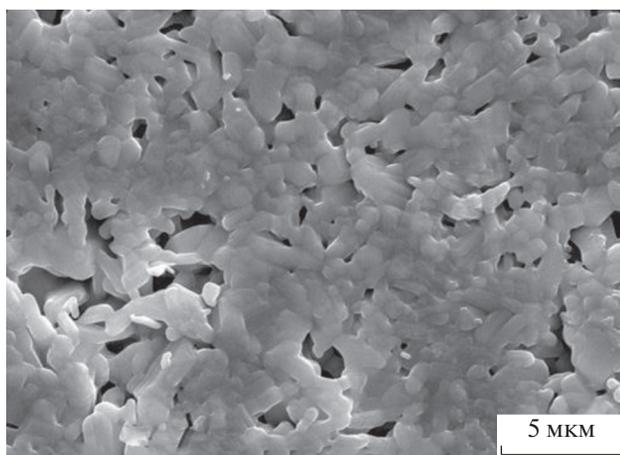


Рис. 2. Микрофотографии ионной соли CaY_2S_4 , керамический метод получения, ув. $\times 5000$.

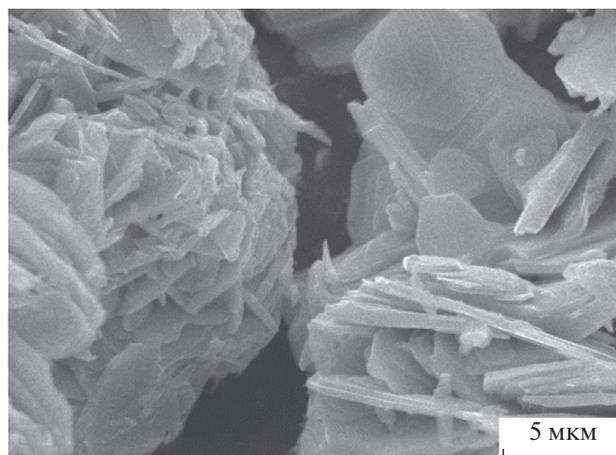


Рис. 3. Микрофотография гетерогенной добавки ZrS_2 , ув. $\times 5000$.

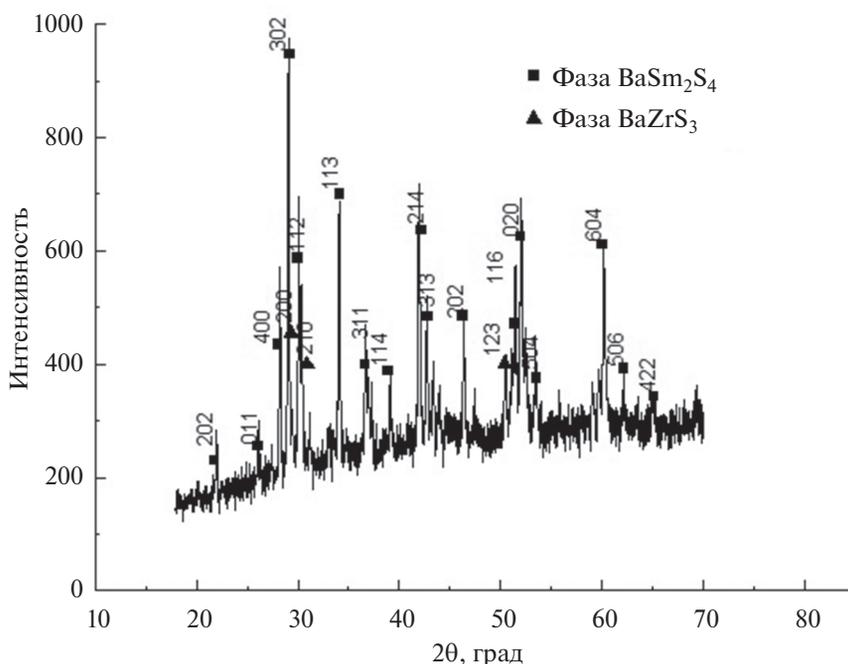


Рис. 4. Рентгенограммы гетерогенной системы $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x\text{ZrS}_2$ с керамической предысторией, где $x - 5$ мол. % ZrS_2 .

сти, лишенные самария, представляют собой: цирконийсодержащие фазы (BaZrS_3 или ZrS_2).

Рентгенограммы системы $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 представлены на рис. 6, 7.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при добавлении ZrS_2 в пределах 5 мол. % сохраняется структура ионной соли CaY_2S_4 , а при введении дисульфида циркония более 5 мол. % полученные сульфидные материалы являются трехфазными и отвечают соединениям CaY_2S_4 , Y_2ZrS_5 и ZrS_2 .

Новое высокопроводящее соединение Y_2ZrS_5 может локализоваться на межзеренных границах триоиттрата кальция и дисульфида циркония, увеличивая тем самым проводимость синтезированных материалов.

Морфологию образцов состава $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 изучали с помощью сканирующего микронзондового анализа с последующим картированием, результаты которого представлены на рис. 8, 9.

По данным картирования установлено, что в образце с содержанием 5 мол. % ZrS_2 присутствует одна фаза, содержащая элементы: Ca, Y, S, которая соответствует гетерофазному соединению CaY_2S_4 , а в образце с содержанием 10 мол. % ZrS_2 присутствуют две фазы. Одна фаза содержит элементы: Ca, Zr и S, а другая фаза — элементы: Ca, Y, S. С учетом данных РФА можно считать, что

фазы отвечают следующим соединениям Y_2ZrS_5 и CaY_2S_4 .

Электролитические свойства гетерогенных смесей

По данным [15], температурные зависимости электропроводности образцов $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 с золь-гель-предысторией линейны в исследуемом интервале температур 525–740 К, энергия активации электропроводности составляет 0.6–0.7 эВ.

Для образцов с керамической предысторией (рис. 10) на температурных зависимостях электропроводности в области высоких температур наблюдается излом, связанный с изменением вкладов различных типов проводимости в общую электропроводность, что характерно для композитов, у которых “на аррениусовой зависимости проводимости наряду с областью собственной проводимости (при высоких температурах) появляется область низкотемпературной проводимости с меньшей энергией активации E_a'' [8]. Энергия активации электропроводности для высокотемпературной области составляет 0.4–0.6 эВ.

Температурные зависимости электропроводности для образцов системы $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 представлены на рис. 11.

Электропроводность композиционных материалов значительно превышает электропроводность базисного соединения CaY_2S_4 . Рассчитан-

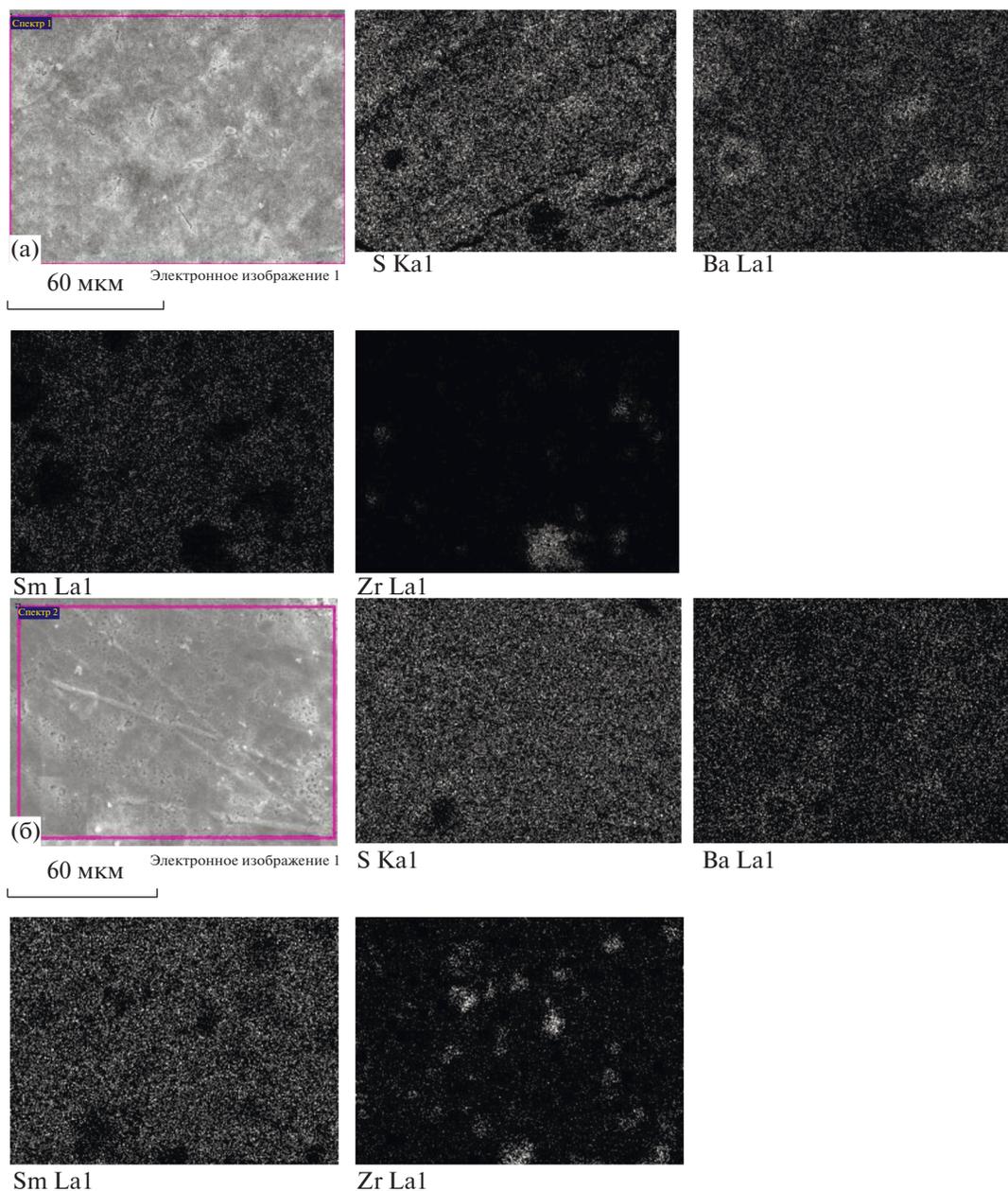


Рис. 5. Микрофотографии (картирование) гетерогенной смеси системы $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x\text{ZrS}_2$, где x , мол. % ZrS_2 : (а) 5; (б) 15.

ная по уравнению Аррениуса энергия активации варьируется от 0.27 до 0.34 эВ. Подобные значения чаще всего присущи смешанным электронно-ионным проводникам.

Сопоставление данных, полученных импеданс-спектроскопическим исследованием, и данных об общей электропроводности позволило определить вклад ионной проводимости в общую электропроводность образцов гетерогенной системы $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 с керамической предысторией.

Таким образом, можно предположить, что образцы, содержащие 2–5 мол. % ZrS_2 , в высокотемпературной области характеризуются как ионные проводники, а образцы, содержащие от 10 до 30 мол. % ZrS_2 , как смешанные проводники.

Необходимо отметить, что допирование тиосамарата бария дисульфидом циркония повышает электропроводность образцов с керамической предысторией на 2–2.5 порядка величины, а для образцов с золь–гель-технологией только на 1–1.5 порядка. Такая же закономерность наблюдается для метакомпозитов на основе CaY_2S_4 [15].

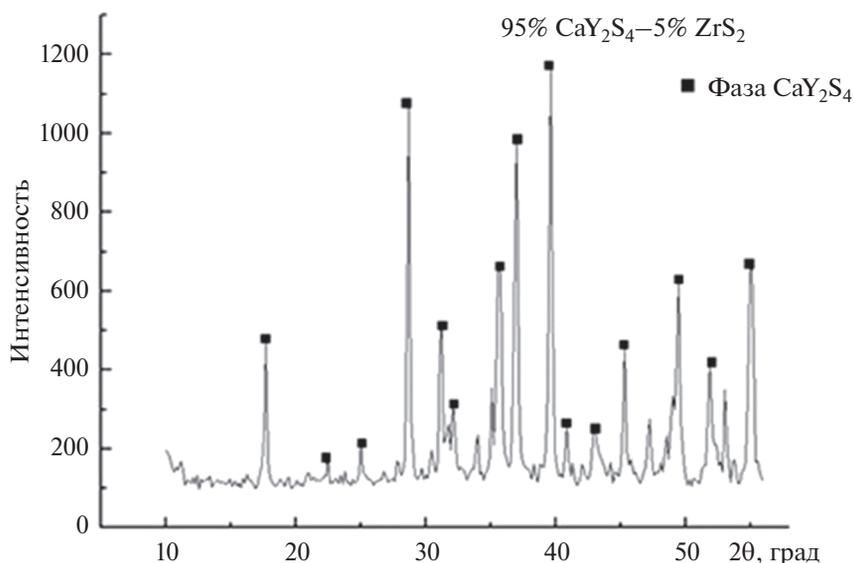


Рис. 6. Рентгенограмма 95 мол. % CaY_2S_4 –5 мол. % ZrS_2 .

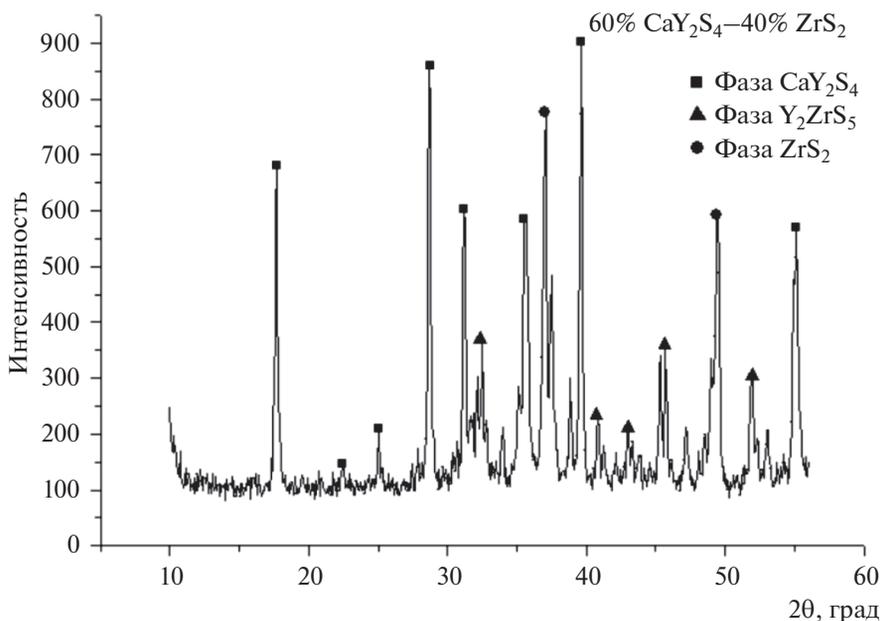


Рис. 7. Рентгенограмма 60 мол. % CaY_2S_4 –40 мол. % ZrS_2 .

Определение средних ионных чисел переноса для системы CaY_2S_4 – ZrS_2 проводили в гальваническом элементе (1) при температурах, входящих в ранее определенный электролитический интервал: 623–723 К, и рассчитывали с учетом ΔG токообразующей реакции.

Данные табл. 1 подтверждают преимущественно ионный вклад проводимости в образцах, содержащих от 2 до 40 мол. % ZrS_2 . Однако вклад электронной проводимости гораздо выше, чем у базисного тионитрата кальция. Результаты экспе-

римента позволили считать наиболее перспективным композит состава CaY_2S_4 –20 мол. % ZrS_2 , ионные числа переноса которого близки к единице в интервале 643–673 К.

Была предпринята попытка оценить, сохраняется ли сульфидионный тип проводимости, присутствующий базисной соли BaSm_2S_4 , в случае гетерогенного допирования дисульфидом циркония. С этой целью измеряли ЭДС в концентрационных цепях с переносом



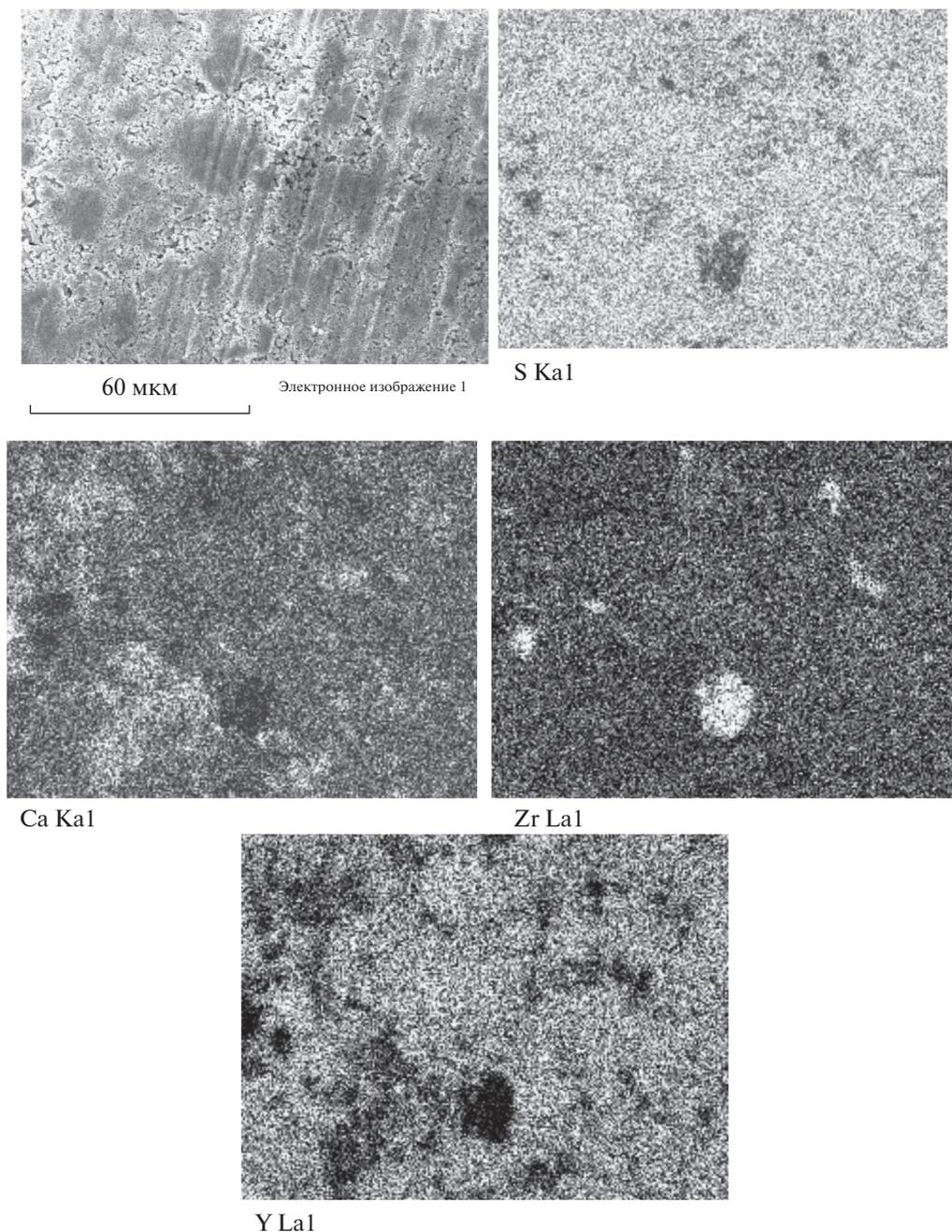


Рис. 8. Микрофотографии (картирование) композиционного материала 95 мол. % CaY_2S_4 –5 мол. % ZrS_2 с керамическим методом подготовки, ув. $\times 1000$.

с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона [3]. В концентрационных цепях с переносом на границе двух электролитов с разной концентрацией компонентов возникает диффузионный потенциал, связанный с числами переноса ионов, не участвующих в электродных процессах. В электродных процессах гальванического элемента (2) принимают участие ионы серы. Поэтому ЭДС элемента (2) связана с числами переноса всех катионов $E(2) = f(t_{\text{Ba}^{2+}}, t_{\text{Zr}^{4+}}, t_{\text{Sm}^{3+}})$.

Если $E(2)$ равна нулю, то единственными носителями тока являются ионы серы. При малых значениях ЭДС такой цепи основной вклад вносит проводимость по ионам серы, однако частично присутствует перенос и по ионам Ba^{2+} . Механизм дефектообразования в подобной системе исключает возможность переноса других катионов, кроме Ba^{2+} [16].

Подобный эксперимент в концентрационной цепи (2) выполнялся и с участием композита

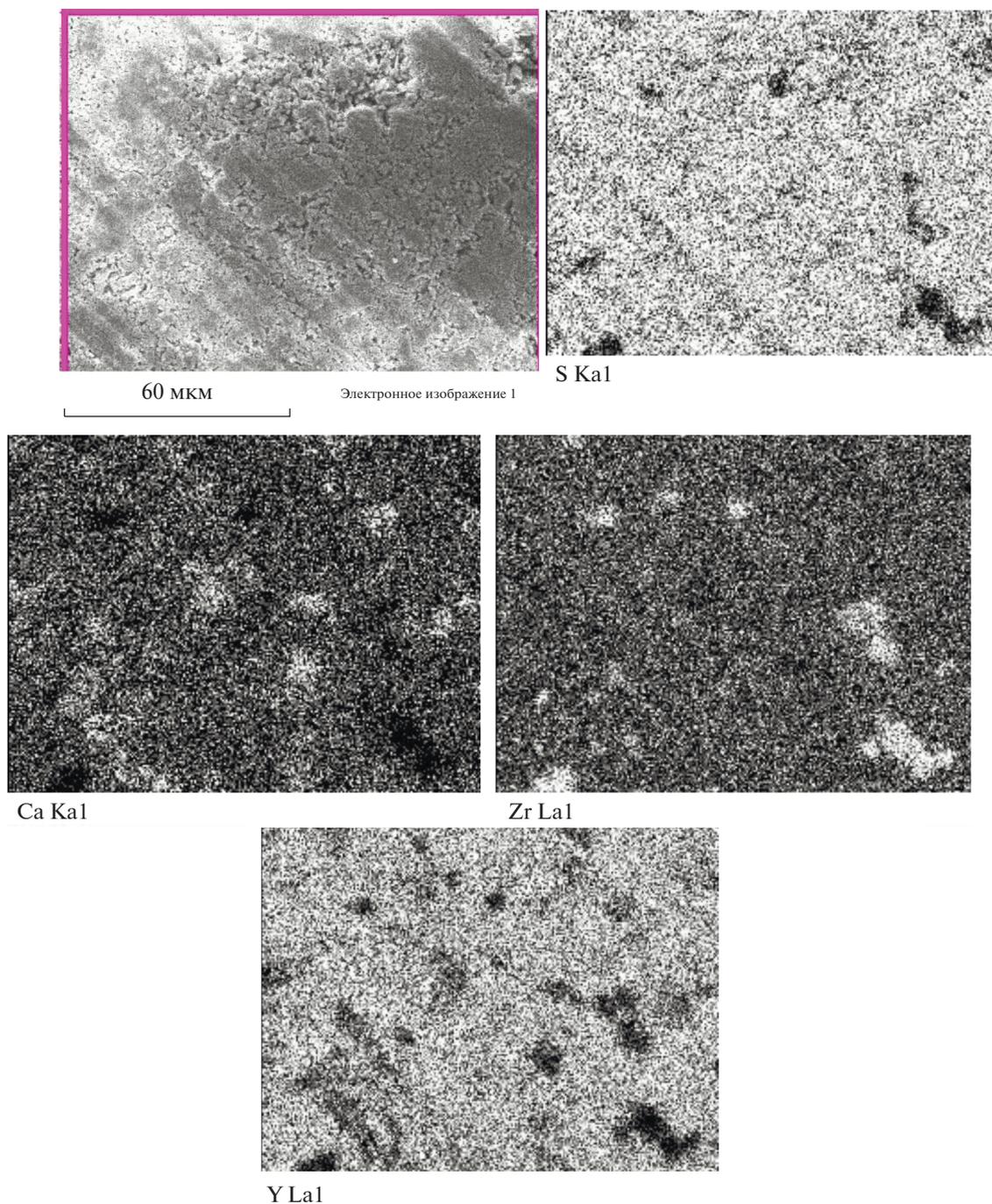


Рис. 9. Микрофотографии (картирование) композиционного материала 60 мол. % CaY_2S_4 –10 мол. % ZrS_2 с керамическим методом подготовки, ув. $\times 1000$.

CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2 в области составов, характеризующихся высокой электропроводностью.

Измеренные значения ЭДС концентрационной цепи (2), с учетом величины термоЭДС, позволяют предполагать, что основной вклад в ионную проводимость исследованного композита вносит сульфидионный перенос с примесью катионного переноса. Для качественного

разделения анионных и катионных чисел переноса предстоит применить модифицированный метод ЭДС [17]. Тем не менее, по результатам выполненного эксперимента преимущественно сульфидионный перенос базисных тиосамарата бария и титратата кальция сохраняется и в композитных смесях $(100 - x)$ мол. % $\text{BaSm}_2\text{S}_4(\text{CaY}_2\text{S}_4)$ – x мол. % ZrS_2 .

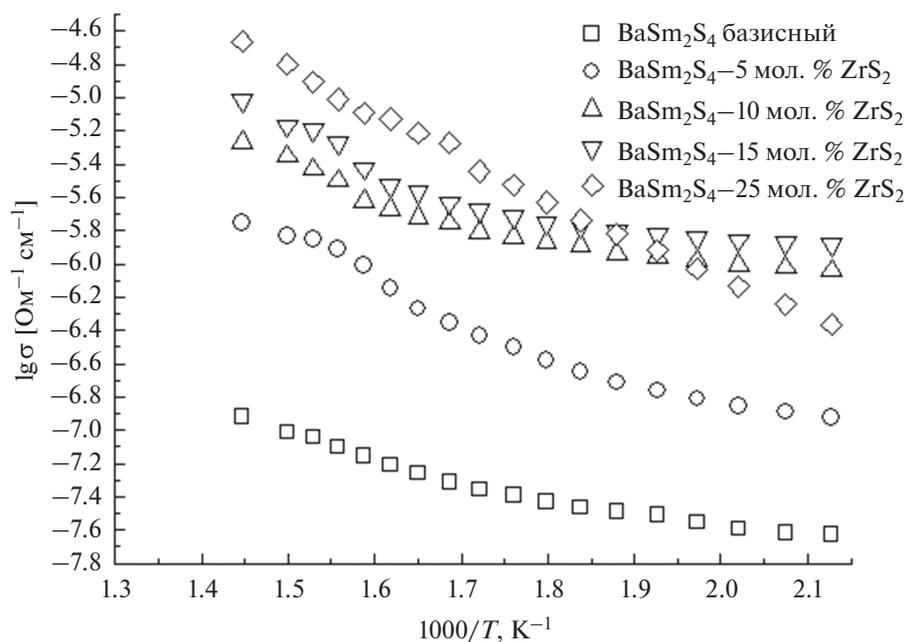


Рис. 10. Температурные зависимости электропроводности системы $(100 - x)$ мол. % BaSm_2S_4 – x мол. % ZrS_2 с керамической предысторией.

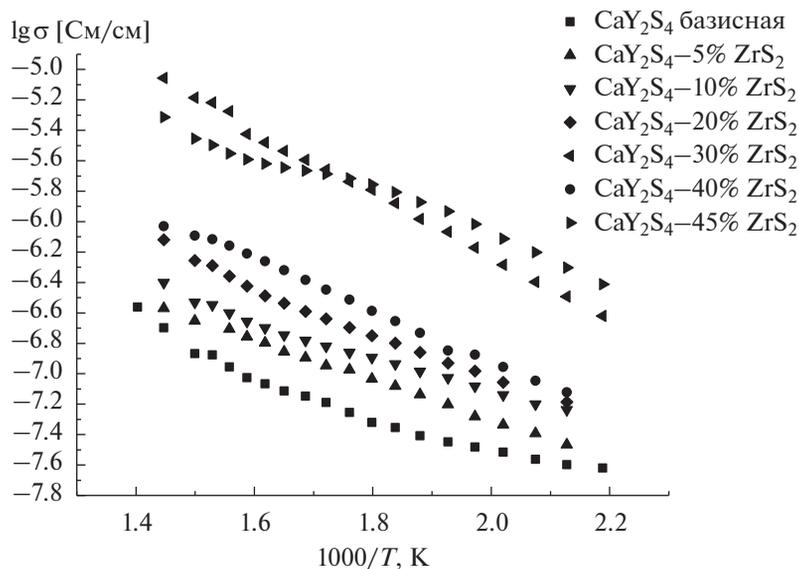


Рис. 11. Температурные зависимости электропроводности системы CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2 .

*Обсуждение возможных механизмов
дефектообразования и переноса на границах
раздела фаз композиционных материалов*

По данным выполненного эксперимента, композитные материалы $(100 - x)$ мол. % BaSm_2S_4 – x мол. % ZrS_2 и $(100 - x)$ мол. % CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2 являются гетерогенными и характе-

ризуются повышением как общей, так и ионной проводимости при увеличении содержания гетерогенной добавки до 40 мол. %. В обеих системах ионная проводимость в композитах $(100 - x)$ % BaSm_2S_4 – x % ZrS_2 и $(100 - x)$ % CaY_2S_4 – x % ZrS_2 возникает вследствие распространения ZrS_2 вглубь керамического образца вдоль границ зерен

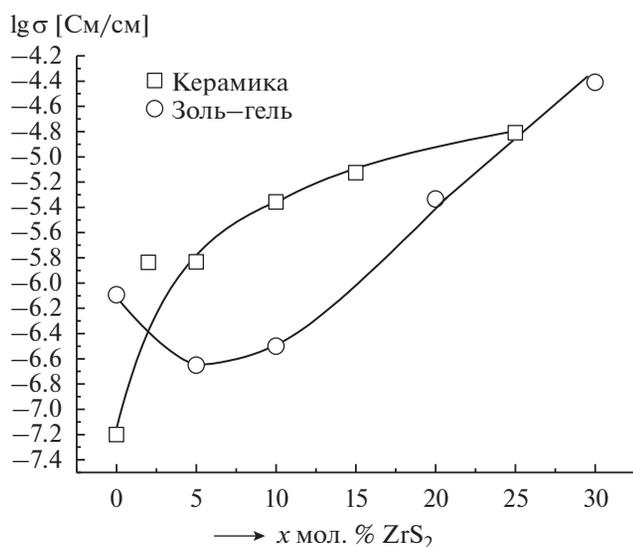
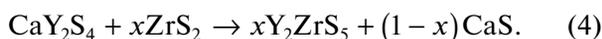
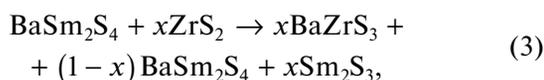
Таблица 1. Средние ионные числа переноса образцов системы (100 – x) мол. % BaSm₂S₄–x мол. % ZrS₂ с керамической предысторией

Состав	T, К	Ионная составляющая, 10 ⁷ Ом ⁻¹ см ⁻¹	Общая электропроводность, 10 ⁷ Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\bar{t}_i \pm 0.02$
BaSm ₂ S ₄ –2% ZrS ₂	673	8.51	14.42	0.59
	723	10.35	10.64	0.97
BaSm ₂ S ₄ –5% ZrS ₂	673	5.97	14.70	0.41
	723	16.60	17.40	0.95
BaSm ₂ S ₄ –10% ZrS ₂	673	15.63	46.45	0.34
	723	22.70	68.39	0.33
BaSm ₂ S ₄ –15% ZrS ₂	673	13.24	74.13	0.18
	723	26.36	119.90	0.22

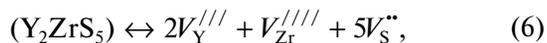
Таблица 2. Средние ионные числа переноса образцов системы (100 – x) мол. % CaY₂S₄–x мол. % ZrS₂

Состав, x мол. % ZrS ₂	$\bar{t}_i \pm 0.05$		
	623 К	643 К	693 К
2	0.60	0.85	0.77
5	0.35	0.60	0.52
20	0.55	0.98	0.88
40	0.64	0.71	0.60

BaSm₂S₄ и CaY₂S₄ и образования на границе MeLn₂S₄/ZrS₂ высокопроводящих ионных соединений – BaZrS₃ и Y₂ZrS₅, соответственно.

**Рис. 12.** Зависимость общей электропроводности (100 – x)BaSm₂S₄–x мол. % ZrS₂ от состава, T = 673 К.

При условии x < 10 мол. % ZrS₂ происходит дефектообразование по типу



в результате чего вдоль границ зерен осуществляется анионный перенос по вакансионному механизму.

Возможность предложенного механизма для индивидуальных солей описан в [1, 18], а преимущественно сульфидионный механизм переноса в композитных материалах подтвержден экспериментом.

Увеличение содержания гетерогенной добавки от 10 до 30 мол. % ZrS₂ в BaSm₂S₄ приводит к повышению вклада электронной проводимости за счет избытка полупроводникового дисульфида циркония. Однако композиты в целом можно считать смешанными ионно-электронными проводниками. Для титаната кальция высокий вклад ионной проводимости сохраняется до 40 мол. % ZrS₂. С точки зрения предложенного механизма, можно объяснить и различие в поведении образцов с химической и керамической предысторией, которое позволяет выбрать в качестве оптимального керамический метод синтеза.

При сопоставлении концентрационных зависимостей электропроводности (рис. 12) необходимо отметить разное поведение образцов с химической и керамической предысторией.

Очевидно, в случае малых количеств допанта (до 5 мол. % ZrS₂), распределенных на активированной золь-гель-технологией поверхности ионной соли, электроны проводимости полупроводникового ZrS₂ образуют с заряженными вакансиями серы, которые возникают за счет собственного разупорядочения BaSm₂S₄, нейтральные вакансии серы

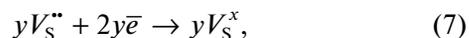


Таблица 3. Величина $E(2)$ для образцов $(100 - x)$ мол. % $BaSm_2S_4 - x$ мол. % ZrS_2 в электролитическом температурном интервале

x, мол. % ZrS_2	Потенциал E , мВ при температуре, К		
	643	673	703
2	5.9	5.9	4.7
5	5.9	5.9	4.9
10	0.5	0.5	0.4
ТермоЭДС	0.5	0.5	0.5

Таблица 4. Величина $E(2)$ для образцов $(100 - x)$ мол. % $CaY_2S_4 - x$ мол. % ZrS_2

x, мол. % ZrS_2	Потенциал E , мВ при температуре, К		
	643	673	703
20	5.0	7.0	4.0
40	—	4.0	7.0
ТермоЭДС	0.5	0.5	0.5

уменьшая ионную проводимость базисной соли.

По мере образования $BaZrS_3$ на границах раздела зерен возрастает количество заряженных вакансий серы V_S'' увеличиваются каналы миграции по межфазной поверхности и увеличивается ионная проводимость.

Керамическая подготовка приводит к получению более крупных зерен. И образовавшийся $BaZrS_3$ сразу локализуется на межфазных границах, увеличивая электропроводность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании работы [15] синтезированы сульфидные полупродукты: ионные соли тиосамарата бария и титрат кальция с керамической и цитратно-нитратной предисторией оксидных прекурсоров, полупроводниковый допант дисульфид циркония и гетерогенные смеси $CaY_2S_4 - ZrS_2$ и $BaSm_2S_4 - ZrS_2$.

Результаты рентгенофазовых и электронно-микроскопических анализов показали, что при любой технологии получения сульфидные композиты содержат новые фазы Y_2ZrS_5 и $BaZrS_3$, соответственно. Однако применение цитратно-нитратной подготовки образцов $BaSm_2S_4 - ZrS_2$ приводит к загрязнению продуктов тиосиликатом бария, в то время как керамическая подготовка позволяет получить гетерогенную систему: ТР сульфида самария в тиосамарате бария и цирконийсодержащие фазы ZrS_2 и $BaZrS_3$. По данным

картирования, в системе $CaY_2S_4 - ZrS_2$ с керамической подготовкой образцов и содержанием более 5 мол. % ZrS_2 присутствуют две фазы — CaY_2S_4 и Y_2ZrS_5 .

Исследование вклада ионной проводимости показало, что образцы, содержащие до 5 мол. % ZrS_2 в $BaSm_2S_4$, характеризуются как ионные проводники, а образцы с содержанием от 10 до 30 мол. % ZrS_2 — как смешанные ионно-электронные проводники. При добавлении от 2 до 40 мол. % ZrS_2 в CaY_2S_4 превалирует ионный вклад проводимости, однако он несколько ниже, чем у базисного титрата кальция.

Апробированный для оценки влияния допанта на природу ионной проводимости метод ЭДС в концентрационных цепях с переносом с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона, позволил предположить, что преимущественно сульфидионный перенос базисных тиосамарата бария и титрата кальция сохраняется и в композитных смесях $(100 - x)$ мол. % $BaSm_2S_4 - x$ мол. % ZrS_2 и $(100 - x)$ мол. % $CaY_2S_4 - x$ мол. % ZrS_2 , но несколько увеличивается доля катионного переноса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания “Инициативные научные проекты” (ГЗ № 1.4539 201718.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела: в 2 т.*, СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2, 276 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V., *Ionika of a solid: in 2 tons* (in Russian), St. P. : St.PSU, 2010. vol. 2, 276 p.]
2. Ананченко, Б.А. *Синтез и исследование электролитических свойств фаз на основе титратбария кальция, дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01*, Санкт-Петербург, СПбГУ, 2017, с. 176 [Ananchenko, B.A., *Synthesis and study of electrolytic properties of phases based on calcium thioytterbate, diss. ... phd in chemistry: 02.00.01* (in Russia), St.Peterburg, St.PSU, 2017, p. 176.]
3. Калинина, Л.А., Широкова, Г.И., Мурин, И.В., Ушакова, Ю.Н. и др. Сульфидпроводящие твердые электролиты. *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73. № 8. С. 1324. [Kalinina, L.A., Shirokova, G.I., Murin, I.V., Ushakova, Yu.N. et al., Sulfide-conducting solid electrolytes, *J. prikladnaya khimiya* (in Russia), 2000, vol. 73, no. 8, p. 1324.]

4. Калинина, Л.А., Широкова, Г.И., Лялина, М.Ю., Чернов, С.В., Мурин, И.В. Электрохимическое исследование сульфидпроводящих твердых электролитов. *Сборник научных трудов "Электродика твердотельных систем"*. 1994. С.18. [Kalinina, L.A., Shirokova, G.I., Lyalina, M.Yu., Chernov, S.V., and Murin, I.V., Electrochemical study of sulphide-conducting solid electrolytes, *Scientific Journal "Elektrodika tverdotel'nykh sistem"* (in Russian), 1994, p. 18.]
5. Johnson, V.S., Synthesis and characterisation of ceramic potential sulphide conductors. Doctoral Thesis. *Loughborough University*, UK, 2005.
6. White, R.J., Synthesis and characterisation of complex sulfide materials with potential use as high temperature inorganic sulfide-ion conductors. Doctoral Thesis. *Loughborough University*, UK. — 2006. <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/7824> [Loughborough University Institutional Repository.]
7. Ананченко, Б.А., Мякишев, А.О., Кошелева, Е.В., Калинина, Л.А., Мурин, И.В. Влияние состава на характер дефектообразования и ионного переноса в фазах $(1-x)[Ca_{1-y}Yb_{2+y}^{2+}Yb_2^{3+}S_{4-d}Yb_2S_3]$. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 899. [Ссылку на переводную версию статьи журнала "Электрохимия" можно взять на сайте издательства Springer: <https://link.springer.com/article/10.1134%2FS102319351708002X>]
8. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*, Новосибирск: СБ РАН, 2008, 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: SB RAS, 2008, 258 p.]
9. Brune, A. and Wagner, J.V., Electrical conductivity of $PbCl_2$ with a dispersed second phase, *Solid St. Ion.*, 1987, vol. 25, p. 165.
10. Maier, J., Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution. I. Conductance enhancement in the systems ionic conductor—"inert" phase and application on $AgCl-Al_2O_3$ and $AgBr-Al_2O_3$, *J. Phys. Chem. Solids.*, 1985, vol. 46, p. 309.
11. Пономарева, В.Г., Тарнопольский, В.А., Ярославцев, А.Б., Бургина, Е.Б. Протонная проводимость в композитах $H_3OFe(SO_4)_2-SiO_2$. *Журн. неорганической химии*. 2003. Т. 48. С. 1061. [Ponomareva, V.G., Tarnopol'skii, V.A., Yaroslavtsev, A.B., and Burgina, E.B., Proton conductivity in $H_3OFe(SO_4)_2-SiO_2$ composites, *J. neorganicheskoi khimii* (in Russian), 2003, vol. 48, p. 1061.]
12. Konisheva, E., Neiman, A., and Gorbunova, E., Transport processes and surface transformation at the $CaWO_4:WO_3$ interface, *Solid St Ion.*, 2003, vol. 157, p. 45.
13. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Чжоу, Ю.У., Нечаев, Д.О. и др. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $Me^{2+}\{WO_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $Me\{WO_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 999. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Zhou, Yu.Y., and Nechaev, D.O., The nature and mechanism of ion transport in tungstates $Me^{2+}\{WO_4\}$ (Ca, Sr, Ba) and $Me\{WO_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) according to the method of Tubandt, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 999.]
14. Кошелева, Е.В., Пентин, М.А., Калинина, Л.А., Михайличенко, Т.В., Лаптева, Т.А., Ушакова, Ю.Н. Гетерогенное допирование сульфидпроводящих фаз на основе тиолантанатов кальция и бария. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 887. [Ссылку на переводную версию статьи журнала "Электрохимия" можно взять на сайте издательства Springer: <https://link.springer.com/article/10.1134%2FS1023193517070059>.]
15. Пентин, М.А., Ананченко, Б.А., Калинина, Л.А., Кошелева, Е.В., Ушакова, Ю.Н., Мурин, И.В. Сульфидпроводящие ионные проводники со структурой $CaFe_2O_4$ и Yb_3S_4 , допированные дисульфидом циркония. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 785. [Pentin, M.A., Ananchenko, B.A., Kalinina, L.A., Kosheleva, E.V., Ushakova, Yu.N., and Murin, I.V., Sulfide-Conducting ionic conductors with the $CaFe_2O_4$ and Yb_3S_4 structure doped with zirconium disulfide, *Russ. J. Electrochem.* 2019, vol. 55, p. 785.]
16. Михайличенко, Т.В. *Синтез твердых электролитов на основе тиосамарата бария и изучение их электролитических свойств: дисс. канд. хим. наук: 02.00.21*, Санкт-Петербург, 2013. С. 171. [Mikhailichenko, T.V., *Synthesis of solid electrolytes based on barium thiosamarate and the study of their electrolytic properties, diss. ... phd in chemistry* (in Russian), Saint-Petersburg: St.PSU, 2013, p. 171.]
17. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*. М.: Химия, 1978. С. 310. [Chebotin, V.N. and Perfilev, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes*, Moscow: Chemistry, 1978, p. 310.]
18. Калинина, Л.А. *Исследование тройной системы $BaS-ZrS_2$ с предполагаемой сульфидионной проводимостью: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01*, М.: МГУ, 1976. С. 152. [Kalinina, L.A., *The study of the ternary system $BaS-ZrS_2$ with the alleged sulfide conductivity: diss. ... phd in chemistry: 02.00.01* (in Russian), Moscow: Moscow State University, 1976, p. 152.]

УДК 544.6.018.23

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЙЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

© 2021 г. В. А. Комаров^{а, *}, А. Н. Воропай^{б, **}, М. Н. Ильина^а, Т. В. Горячева^а

^аГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Россия

^бЗАО “МПОТК “Технокомплект”, Дубна, Россия

*e-mail: svarogber2013@gmail.com

**e-mail: voropay@techno-com.ru

Поступила в редакцию 10.10.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Проточные ванадиевые аккумуляторные батареи набирают большую популярность в мире и уже опережают свинцовые аккумуляторы по величине установленной мощности, но сильно отстают от литий-ионных батарей. Большое распространение данных систем сдерживает в том числе и низкая удельная мощность, ввиду того, что электрокаталитическая активность электродных материалов по отношению к ионам ванадия низкая, поэтому поляризационное сопротивление при высоких плотностях тока является значительным. В данной работе исследуется метод модификации войлочных электродов для снижения удельного сопротивления ячейки проточного аккумулятора. Модификация проводится методом термического каталитического разложения пропан/бутана на поверхности углеродного волокна. Показано, что нанесение нитевидных наноструктур снижает удельное поверхностное сопротивление ячейки проточного аккумулятора с 11 до 3.9 Ом см².

Ключевые слова: ванадиевые проточные батареи, углеродный войлок, площадь поверхностного сопротивления, никель, углеродное нановолокно

DOI: 10.31857/S0424857021060050

ВВЕДЕНИЕ

Проточные ванадиевые редокс-аккумуляторы в современном мире приобретают все большую популярность как накопители для альтернативной энергетики [1]. Как показывают авторы работы [2], перспективным, на сегодняшний день, является направление по снижению стоимости стеков проточной батареи, так как они составляют значительную мощность системы. Есть два пути снижения стоимости стеков – это снижение материалоемкости и повышение характеристик стека. На стоимость и производительность стеков влияют три составляющих: протон проводящая мембрана, пористые войлочные электроды и биполярные пластины. Особое внимание следует уделить электродам, поскольку они поддерживают кинетику электрохимической реакции и определяют перенапряжение. Следовательно, энергоэффективность всей системы зависит от параметров электрода. В дополнение к этому, структура электродов определяет характеристики потока и проницаемости, которые влияют на гидросопротивление электрода и степень его гидродинамических потерь [3, 4].

Основным сырьем для производства электродов проточных ванадиевых батарей является углеродный войлок на основе полианилинового волокна. Такие электроды обеспечивают необходимую кинетику протекания электрохимической реакции за счет наличия на поверхности различных кислородных групп [5]. Причем, как показывают работы [6, 7], кинетика протекания реакции для ионов ванадия зависит от концентрации фенольных групп на поверхности электрода, и в большей степени эта зависимость проявляется в реакции на отрицательном электроде, где протекает реакция восстановления V^{3+} до V^{2+} при заряде и окисления V^{2+} до V^{3+} при разряде. Для положительного электрода стадия переноса кислорода является лимитирующей, как показано в работе [8], что делает данный процесс менее зависимым от концентрации активных центров, чем реакция на отрицательном электроде. Тем не менее, графитовый войлок должен быть подвергнут обработке поверхности, прежде чем он может быть использован в качестве электродов, чтобы улучшить его электрохимические характеристики [9].

Модификация углеродного войлока проводится разными исследователями для повышения его электрокаталитической активности. Эффективным способом достижения этого является введение электрокатализатора на поверхность графита. Электрохимическая активность окислительно-восстановительных пар ванадия может быть облегчена электроосаждением катализаторов на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Au и Ir, что показано в статье [10]. Однако высокая стоимость и низкая механическая стабильность катализаторов из благородных металлов остаются проблемными. Усовершенствованные катализаторы с более низкой стоимостью и высокой каталитической активностью изучались некоторыми исследователями, например [11] продемонстрировали, что угольный бумажный электрод, покрытый WO_3/SAC , улучшает электрохимические характеристики по сравнению с стандартными свойствами аккумулятора. Другие исследователи [12] сообщили, что модификации углеродного войлочного электрода Mn_3O_4 обеспечивают эффективную работу ванадиевых батарей.

Функционализация углеродных материалов может проводиться с использованием химического или термического окисления. На поверхности электродов могут быть сформированы различные функциональные группы (карбонил [13], карбоксил [14] и гидроксил [14]) и различные азотные группы. В данных работах было показано, что это приводит к улучшению электрохимических свойств углерода.

Исследователи [15] продемонстрировали, что, выращивая нанопроволоки TiO_2 на поверхности графитового войлока с помощью гидротермального метода, с последующим азотированием до TiN , получают значения КПД по энергии около 70% при высоком токе с плотностью до 150 mA/cm^2 , что свидетельствует о высокой электрокаталитической активности электродов. Параллельно другие авторы статей сообщали о значительной роли, которую играют связи C–N во взаимодействии с ионами ванадия [16, 17].

Но на сегодняшний день проблемой всех углеродных материалов для проточных ванадиевых батарей, сформированных на основе металлических катализаторов [18], является временная стабильность, так как коррозия катализаторов протекает быстрее, чем коррозия углерода, а также существует проблема адгезии катализаторов на поверхности электрода. Все это заставляет исследователей и инженеров искать другие пути для модификации электродов. Авторы настоящей работы считают, что наиболее перспективным направлением является выращивание на поверхности углеродного электрода различных наноструктур, преимущественно нанонитей, которые

переплетаясь в процессе роста, создают неразрушимый каркас вокруг углеродного волокна.

В настоящей работе мы исследуем, как наличие нанонитей на поверхности углеродного войлока влияет на его электрохимические характеристики, чтобы продемонстрировать перспективность данного метода модификации поверхности электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве электродного материала использовался углеродный войлок GFD 4.6 EA (SGL Carbon, Германия). Этот же материал использовался и для формирования наноструктурированного композитного электрода.

Модификация углеродного войлока

До осаждения наночастиц никеля и после синтеза углеродных нановолокон (УНВ) образцы обрабатывали на установке низкотемпературной плазмы Atto B (Diener electronic GmbH + Co. KG, Германия) в плазме сухого воздуха при постоянном давлении 225 торр, частоте 40 кГц и интенсивности 100%. Время обработки 30 мин. Таким образом получен войлок, модифицированный углеродными наноструктурами (GFD 4.6 EA/NF). Съемка образцов проводилась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе SUPRA 40-30-87 при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Осаждение наночастиц никеля

На данном этапе на углеродный войлок осаждали наночастицы никеля методом электрохимического осаждения. Осаждение проводилось в водном электролите Уотса [19] следующего состава: 1.46 M NiSO_4 , 0.47 M NiCl_2 , 0.21 M NaCl , 0.13 M NaF и 0.53 M H_3BO_3 . Осаждение проводилось при температуре 40°C в течение 50 с. Осаждение проводилось в 3-электродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения насыщенный хлоридсеребряный электрод, а рабочим электродом служило углеродное волокно GFD 4.6 EA. Осаждение проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 5 mA/cm^2 (плотность тока рассчитана на площадь войлочного электрода).

После осаждения никелевого катализатора образцы промывали от остатков электролита и сушили в вакууме при температуре 120°C в течение 48 ч.

Синтез углеродных нановолокон

Далее, образцы помещались в трубчатую печь STF 15 (Carbolite Gero) и нагревались до температуры 750°C в атмосфере аргона при давлении 60–70 торр. После выдерживались при данной температуре в атмосфере аргон/водорода (9 : 1 соответственно) в течение 30 мин при давлении 60–70 торр. Далее в камеру подавалась смесь пропан/бутана (чистота 99.8%) при давлении 190–210 торр в течение 60 мин [20].

Электрохимические исследования

Электрохимические исследования проводились в 2-электродной проточной ячейке в гальваностатическом режиме при плотности тока от 25 до 100 мА/см². Использовался электролит состава: 0.8 М VOSO₄ и 0.4 М V₂(SO₄)₃ в 3 М растворе серной кислоты. Площадь электродов 6.25 см², в качестве электродов использовался углеродный войлок GFD 4.6 EA или GFD 4.6 EA/NF, в качестве мембраны использовался Nafion 117. Углеродный войлок при сборке сжимался до толщины 4 мм. Скорость прокачки электролита составляла 1.1 л/ч. Исследование проводилось в гальваностатическом режиме при токах заряда разряда от 25 до 100 мА/см².

Расчет удельного поверхностного сопротивления ячейки (ASR) проводился из значений энергии заряда и энергии разряда системы, так как для практического применения важным параметром является энергоэффективность системы. Энергия заряда тратится на изменение валентности ионов ванадия и на тепло согласно уравнению (1), другими потерями мы пренебрегаем. При разряде, энергия, которая была запасена в виде химической связи расходуется на создание электрического тока и на тепло, как представлено в уравнении (2). Мы делаем допущение, что саморазряда электролита в баках нет. Сопротивление в данном случае – это сопротивление ячейки, и оно связано с ASR формулой (3). Вычитая из уравнения (1) уравнение (2) и учитывая (3), получаем уравнение (4), по которому и рассчитывается ASR. При этом мы полагаем, что сопротивление при заряде и разряде одинаковое. Рабочее напряжение рассчитывается по формуле (5), с учетом того, что падение напряжения на ячейке также связано с сопротивлением ячейки. КПД по напряжению, заряду и энергии рассчитывались аналогично статье [21, 22]. Среднее рабочее напряжение (или средняя ЭДС элемента) рассчитывалось по уравнению (5) с учетом того, что падение напряжения на ячейке также связано и с внутренним сопротивлением ячейки. Поэтому в уравнении присутствует дополнительное слагаемое, зависящее от сопротивления ячейки. Это позволяет сравнить

средние рабочие напряжения двух ячеек, имеющих различное внутреннее сопротивление.

$$E_{\text{Ch}} = E_0 + I^2 R t_{\text{Ch}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{Dch}} = E_0 - I^2 R t_{\text{Dch}}, \quad (2)$$

$$R = ASR \times S, \quad (3)$$

$$ASR = \frac{(E_{\text{Ch}} - E_{\text{Dch}}) S}{2(t_{\text{Ch}} + t_{\text{Dch}}) I^2}, \quad (4)$$

$$U = \frac{E_{\text{Dch}}}{t_{\text{Dch}} I} + \frac{I \times ASR}{S}. \quad (5)$$

Где E_0 – энергия, которая идет на изменение валентности ионов ванадия; R – среднее сопротивление ячейки; ASR – удельное поверхностное сопротивление (area specific resistivity) [Ом см²], E_{Ch} и E_{Dch} – энергия заряда и разряда соответственно, t_{Ch} и t_{Dch} – время заряда и разряда соответственно, I – ток заряда и разряда, S – площадь электрода, U – среднее рабочее напряжение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения углеродного войлока на различных этапах получения образцов. Видно, что исходное углеродное волокно имеет на своей поверхности большое количество сторонних элементов (рис. 1а), которые могут оказывать отрицательный эффект на работу данного войлока в качестве электроодного материала, а также данные элементы могут загрязнять электролит. После плазменной обработки поверхность волокна становится чистой (рис. 1б), что важно для нанесения на поверхность катализатора.

Катализатор (наночастицы никеля) формируется на поверхности редкими индивидуальными (практически без образования агломератов) частицами со средним массовым и средним количественным размером 82 и 72 нм соответственно. Кривая распределения частиц по размерам и массовое распределение частиц представлено на рис. 2. Основная масса частиц находится в интервале от 60 до 130 нм, а размер частиц в интервале от 30 до 110 нм.

Несмотря на редкое расположение частиц никеля, углеродные наноструктуры формируются на поверхности углеродного войлока в виде густых переплетенных нитей (рис. 1г). Прирост массы при этом составляет лишь 4.5%, что определяется взвешиванием сухих образцов до и после формирования углеродных наноструктур.

На рис. 3 представлены заряд-разрядные кривые углеродного войлока исходного GFD 4.6 EA и модифицированного GFD 4.6 EA/NF. Видно, что модифицированный углеродный войлок способен работать значительно дольше при том же объ-

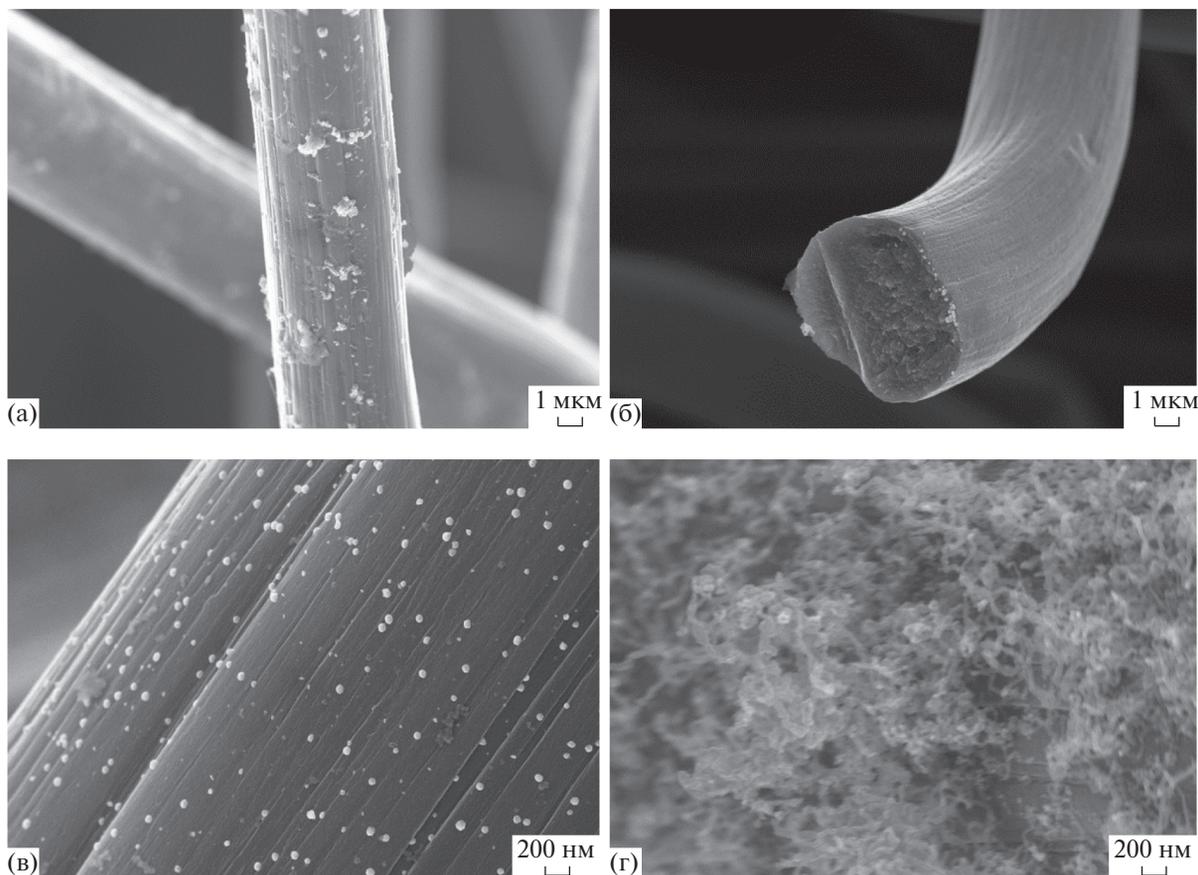


Рис. 1. СЭМ-изображения углеродного войлока на различных этапах: а – исходный войлок; б – войлок после плазменной обработки и перед нанесением катализатора; в – войлок с нанесенным катализатором; г – углеродный войлок, модифицированный углеродными наноструктурами.

еме электролита, то есть позволяет достичь лучшую утилизацию ванадия, как в абсолютном отношении (выше энергоемкость и заряд), так и в относительном (выше КПД по энергии). Значе-

ние КПД энергетического и кулоновского представлено в табл. 1.

Видно из табл. 1, что после модификации произошло не только снижение удельного поверхност-

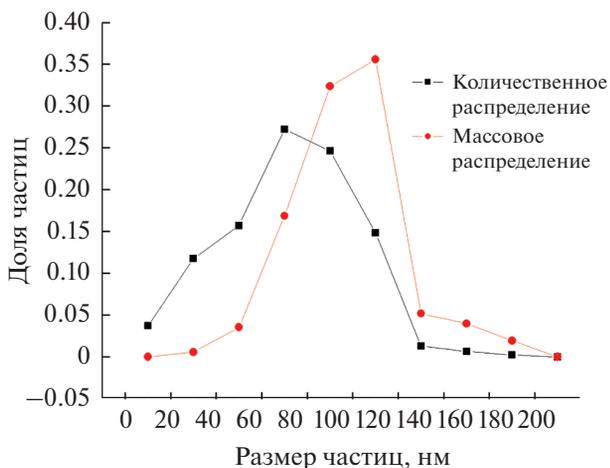


Рис. 2. Кривые распределение частиц никеля по массе и по размеру.

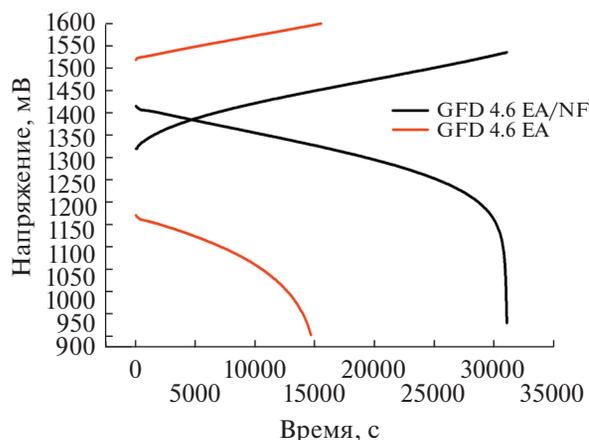


Рис. 3. Заряд-разрядные кривые углеродного войлока исходного GFD 4.6 EA и модифицированного GFD 4.6 EA/NF при плотности тока 25 мА/см².

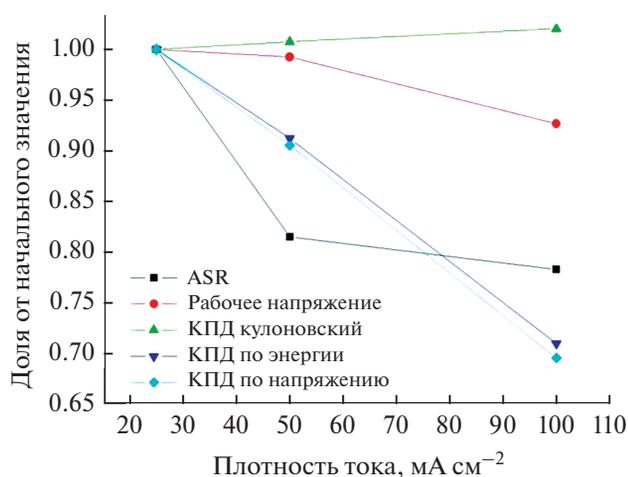


Рис. 4. Значения основных параметров ячейки на основе войлока GFD 4.6 EA/NF при различной плотности тока.

ного сопротивления, но и небольшое повышение рабочего напряжения, что может быть связано с изменением состава поверхности углеродного войлока при обработке его в плазме [23] сухого воздуха. Повышение энергетического КПД связано не только с увеличением удельной поверхности, но также с появлением на поверхности большого числа функциональных групп, в том числе и азотных [24, 25]. Более высокий КПД по напряжению у GFD 4.6 EA/NF по сравнению с образцом GFD 4.6 EA свидетельствует об усилении переноса электронов в результате снижения перенапряжений, что также может быть связано с увеличением поверхности и увеличением концентрации активных центров для взаимодействия ионов ванадия с поверхностью электрода.

На рис. 4 представлены значения основных параметров ячейки на основе войлока GFD 4.6 EA/NF при различной плотности тока, нормированные на значения соответствующего параметра при плотности тока 25 мА/см². Видно, что кулоновский КПД повышается с увеличением плотности

Таблица 1. Характеристики ячейки при плотности тока 25 мА/см²

Характеристика	Значение для GFD 4.6 EA	Значение для GFD 4.6 EA/NF
ASR, Ом см ²	11.0	3.9
Рабочее напряжение, мВ	1355	1408
КПД по заряду, %	94.6	95.9
КПД по напряжению, %	69.3	90.4
КПД по энергии, %	65.6	86.7

тока, что связано, видимо, с сокращением времени заряда/разряда и, как следствие, со снижением негативного эффекта от кроссовера электролита [26] через мембрану при работе ячейки [27].

Снижение КПД по напряжению (рис. 4) с ростом плотности тока для образца GFD 4.6 EA/NF объясняется увеличением омических потерь [28], с этим же связано и снижение КПД по энергии.

ASR при повышении плотности тока снижается (рис. 4), как продемонстрировано в работе [29], где снижение сопротивления связано со снижением сопротивления в низкочастотной области спектра. Это может объясняться различным соотношением концентраций V^{3+}/V^{2+} и VO^{2+}/VO_2^+ , ввиду того, что при высоких плотностях тока снижается состояние заряда электролита. Этот эффект также наблюдался в работе [30], где видно, что повышение состояния заряда электролита приводит к повышению перенапряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что полученные в результате работы наноструктурированные композитные электроды снижают сопротивление ячейки проточного аккумулятора с 11 до 3.9 Ом см². Это приводит к повышению КПД по энергии с 65.6 до 86.7% для исходного и модифицированного электрода соответственно.

Показано, что нанесение наноструктур на поверхность электрода позволяет снизить потери при переносе электронов от ионов ванадия к поверхности проводника, что проявляется в снижении величины перенапряжений на электроде в процессе работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Комаров Вячеслав Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6976-6942>

Воропай Александр Николаевич, к. х. н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5930-4506>

Ильина Мария Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9387-8370>

Горячева Татьяна Вячеславовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-7000>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen, T. and Savinell, R.F., Flow Batteries, *Electrochem. Soc. Interface*, 2010, vol. 19, p. 54. <https://doi.org/10.1149/2.F06103if>

2. Lüth, T., König, S., Suriyah, M., and Leibfried, T., Passive components limit the cost reduction of conventionally designed vanadium redox flow batteries, *Energy Procedia*, 2018, vol. 155, p. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.040>
3. Wu, X., Xu, H., Lu, H., Zhao, H., Fu, H., Shen, H., Xu, H., and Dong, H., PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery, *J. Power Sources*, 2014, vol. 250, p. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.021>
4. Bevilacqua, N., Eifert, L., Banerjee, R., Köble, K., Faragó, T., Zuber, M., Bazylak, A., and Zeis, R., Visualization of electrolyte flow in vanadium redox flow batteries using synchrotron X-ray radiography and tomography – Impact of electrolyte species and electrode compression, *J. Power Sources*, 2019, vol. 439, p. 227071.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227071>
5. Eifert, L., Banerjee, R., Jusys, Z., and Zeis, R., Characterization of Carbon Felt Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries: Impact of Treatment Methods, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. A2577.
<https://doi.org/10.1149/2.0531811jes>
6. Kim, K.J., Park, M.-S., Kim, Y.-J., Kim, J.H., Dou, S.X. and Skyllas-Kazacos, M., A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flowbatteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 16913.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02613J>
7. Yue, L., Li, W.S., Sun, F.Q., Zhao, L.Z., and Xing, L.D., Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery, *Carbon*, 2010, vol. 48, p. 3079.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.044>
8. Sun, B. and Skyllas-Kazacos, M., Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application – part II. Acid treatments, *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, p. 2459.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87084-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87084-D)
9. Wu, Y. and Holze, R., Electrocatalysis at Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries, *Batteries*, 2018, vol. 4, p. 47.
<https://doi.org/10.3390/batteries4030047>
10. Wang, W.H. and Wang, X.D., Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 6755.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.121>
11. Yao, C., Zhang, H., Liu, T., Li, X., and Liu, Z., Carbon paper coated with supported tungsten trioxide as novel electrode for all-vanadium flow battery, *J. Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 455.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.072>
12. Kim, K.J., Park, M.S., Kim, J.H., Hwang, U., Lee, N.J., Jeong, G., and Kim, Y.J., Novel catalytic effects of Mn₃O₄ for all vanadium redox flow batteries, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 5455.
<https://doi.org/10.1039/C2CC31433A>
13. Sun, B. and Skyllas-Kazacos, M., Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment, *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, p. 1253.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85064-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85064-R)
14. Han, P., Wang, H., Liu, Z., Chen, X., Ma, W., Yao, J., Zhu, Y., and Cui, G., Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO²⁺/and V²⁺/V³⁺ redox couples for a vanadium redox flow battery, *Carbon*, 2011, vol. 49, p. 693.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.022>
15. Vazquez-Galv, J., Flox, C., Jervis, J.R., Jorge, A.B., Shearing, P.R., and Morante, J.R., High-power nitrided TiO₂ carbon felt as the negative electrode for all-vanadium redox flow batteries, *Carbon*, 2019, vol. 148, p. 91.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.067>
16. Huang, R.-H., Sun, C.-H., Tseng, T.-m., Chao, W.-k., Hsueh, K.-L., and Shieu, F.-S., Investigation of active electrodes modified with platinum/multiwalled carbon nanotube for vanadium redox flow battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159 p. A1579.
<https://doi.org/10.1149/2.003210jes>
17. Jin, J., Fu, X., Liu, Q., Liu, Y., Wei, Z., Niu, K., and Zhang, J., Identifying the Active Site in Nitrogen-Doped Graphene for the VO²⁺/VO²⁺ Redox Reaction, *ACS Nano*, 2013, vol. 7(6), p. 4764.
<https://doi.org/10.1021/nn3046709>
18. Wang, S., Zhao, X., Cochell, T., and Manthiram, A., Nitrogen-doped carbon nanotube/graphite felts as advanced electrode materials for vanadium redox flow batteries, *J. Phys. Chem.*, 2012, vol. 3, p. 2164.
<https://doi.org/10.1021/jz3008744>
19. Golovin, Yu.I., Golovin, D.Yu., Shuklinov, A.V., Stolyarov, R.A., and Vasyukov, V.M., Electrodeposition of nickel nanoparticles onto multiwalled carbon nanotubes, *Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37(3), p. 253.
<https://doi.org/10.1134/s1063785011030217>
20. Temirgaliyeva, T.S., Nazhipkyzy, M., Nurgain, A., Mansurov, Z.A., and Bakenov, Z.B., Synthesis of carbon nanotubes on a shungite substrate and their use for lithium–sulfur batteries, *J. Engineering Phys. and Thermophys.*, 2018, vol. 91, p. 1295.
<https://doi.org/10.1007/s10891-018-1861-5>
21. Opar, D.O., Nankya, R., Lee, J., and Jung, H., Three-dimensional mesoporous graphene-modified carbon felt for high-performance vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 330, p. 135276.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135276>
22. Davies, T. and Tummino, J., High-Performance Vanadium Redox Flow Batteries with Graphite Felt Electrodes, *J. Carbon Research*, 2018, vol. 4, p. 8.
<https://doi.org/10.3390/c4010008>
23. Chen, J.-Z., Liao, W.-Y., Hsieh, W.-Y., Hsu, C.-C., and Chen, Y.-S., All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets, *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, p. 894.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.097>
24. Shao, Y., Wang, X., Engelhard, M., Wang, C., Dai, S., Liu, J., Yang, Z., and Lin, Y., Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox

- flow batteries, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 4375. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.015>
25. Sun, J., Zeng, L., Jiang, H.R., Chao, C.Y.H., and Zhao, T.S., Formation of electrodes by self-assembling porous carbon fibers into bundles for vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 405, p. 106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.035>
26. Oh, K., Moazzam, M., Gwak, G., and Ju, H., Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.151>
27. Wei, X., Nie, Z., Luo, Q., Li, B., Chen, B., Simmons, K., Sprengle, V., and Wang, W., Nanoporous polytetrafluoroethylene/silica composite separator as a highperformance all-vanadium redox flow battery membrane, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 1215. <https://doi.org/10.1002/aenm.201201112>
28. Wang, Q., Qu, Z.G., Jiang, Z.Y., and Yang, W.W., Experimental study on the performance of a vanadium redox flow battery with non-uniformly compressed carbon felt electrode, *Appl. Energy*, 2018, vol. 213, p. 293. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.047>
29. Chen, J.-Y., Hsieh, C.-L., Hsu, N.-Y., Chou, Y.-S., and Chen, Y.-S., Determining the Limiting Current Density of Vanadium Redox Flow Batteries, *Energies*, 2014, vol. 7, p. 5863. <https://doi.org/10.3390/en7095863>
30. Satola, B., Komsysiaka, L., and Wittstock, G., Bulk Aging of Graphite-Polypropylene Current Collectors Induced by Electrochemical Cycling in the Positive Electrolyte of Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A2566. <https://doi.org/10.1149/2.1261712jes>

УДК 541.138.3

КОМПОЗИЦИОННЫЕ Pt/(SnO₂/C)- И PtSnNi/C-КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

© 2021 г. Д. К. Мауэр^а, *, С. В. Беленов^а, Л. М. Скибина^а, В. Е. Гутерман^а

^аЮжный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: mauer@sfnu.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 10.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Электроосаждением олова и олова–никеля на высокодисперсный углеродный материал получены композитные носители, на которые методом химического восстановления Pt(IV) из раствора ее соли были нанесены наночастицы Pt(0). Проведено изучение состава, структуры и активности полученных Pt(SnO₂/C)- и PtSnNi/C-катализаторов в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов. Установлено, что Pt(SnO₂/C)- и PtSnNi/C-катализаторы проявляют более высокую активность в реакции электроокисления этанола, по сравнению с коммерческим PtRu/C-аналогом. В реакции окисления метанола PtSnNi/C продемонстрировал активность, близкую к таковой у PtRu/C. Показано, что среди исследованных материалов наиболее перспективными для электроокисления спиртов являются триметаллические PtSnNi/C-катализаторы.

Ключевые слова: платиносодержащие катализаторы, наночастицы, композитный носитель, легирование платины, электроокисление спиртов

DOI: 10.31857/S0424857021060062

ВВЕДЕНИЕ

В основе работы низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) лежат электрохимические реакции окисления восстановителя, например водорода или метанола, и восстановления окислителя (O₂), происходящие на высокоразвитой поверхности катализатора. Активность и стабильность таких катализаторов зависят, в первую очередь, от их состава и структуры [1].

Наиболее эффективными катализаторами в НТЭ являются материалы, содержащие наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов с некоторыми *d*-металлами, осажденные на поверхность углеродных или оксидных носителей [2–6]. Нанесение платины в виде наноразмерных частиц способствует повышению активной поверхности в расчете на единицу массы драгоценного металла, хотя процессы агрегации и деградации наночастиц приводят к постепенному снижению каталитической активности [6, 7]. Носитель играет большую роль с точки зрения равномерности распределения НЧ платины, прочности их адгезии и способности противостоять деградации, приводящей к агломерации или отрыву НЧ от поверхности носителя. Возможность управления составом и микроструктурой платиносодержащих катализаторов важна для обеспечения их высокой

активности и устойчивости к процессам деградации [8–12].

Расширение сфер использования топливных элементов ставит перед исследователями проблемы, связанные с необходимостью сохранения активности электрокатализаторов при снижении количества используемых в них драгоценных металлов. Применение в качестве носителя композитных материалов, состоящих из оксидов металла и углерода, является одним из перспективных направлений, позволяющих получить катализаторы с коррозионной стабильностью и активностью, повышенными по сравнению с коммерческими Pt/C-катализаторами [13, 14]. В числе возможных преимуществ таких материалов по сравнению с углеродом следует отметить упрочнение адгезии и более равномерное распределение наночастиц по поверхности носителя. Следствием этого является повышение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП), каталитической активности в реакции окисления спиртов и стабильности платиносодержащих катализаторов [15].

Одним из простых и технологичных методов синтеза композитных носителей оксид металла/углерод является метод электролитического осаждения металлов из растворов их солей на уг-

леродный носитель [16]. Данный метод разработан на основе предложенного ранее способа электролитического формирования наночастиц платины на частицах дисперсного углеродного носителя [17]. Для получения композиционных носителей платиновых катализаторов целесообразно использовать такие способы нанесения оксидной компоненты на углерод, которые обеспечили бы впоследствии возможность подвода/отвода электронов к/от нанесенных НЧ платины. Другой подход к синтезу композитных носителей оксид металла/углерод – импульсное электрохимическое диспергирование металлического электрода в углеродной суспензии [18], где полученные частицы металла самопроизвольно окисляются до оксида, который затем осаждается на углеродный носитель.

Особый интерес представляет система SnO₂/C, обладающая достаточной электронной проводимостью. Наноразмерная структура кристаллов SnO₂, определяющая высокую удельную площадь поверхности оксида, влияет на свойства и производительность разнообразных материалов и устройств, созданных с использованием этого материала: газовых датчиков, фотодатчиков, фотокатализаторов, антистатических покрытий, сенсibilизированных красителей, солнечных батарей и др. [19]. Различные виды частиц и пленок SnO₂ могут быть приготовлены с использованием пиролиза [20, 21], лазерной абляции [22, 23], системы золь–гель [24, 25] и гомогенных методов осаждения [26, 27]. При этом контроль морфологии материалов, содержащих SnO₂, остается сложной задачей. Данная задача могла бы быть решена при использовании электрохимических методов получения нанодисперсного SnO₂. Известно, что для катализаторов на основе композитных SnO₂/C-носителей отмечается повышенная активность в реакциях окисления этанола (РОЭ) и метанола (РОМ). Так, исследование электрохимического поведения Pt/(SnO₂/C)-катализаторов в сравнении с Pt/C-аналогом указало на снижение потенциала электроокисления метанола и этанола при одновременном увеличении скорости процесса [18]. Pt/(SnO₂/C)-катализатор, синтезированный авторами [28], показал отличную каталитическую активность, превосходную долговечность и повышенную толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом. По мнению авторов, его повышенная каталитическая эффективность может быть связана с эффектами электронного взаимодействия между Pt и SnO₂, а также с высокой долей граней Pt (111) в нанокристаллах этого металла. Авторы считают, что эффективному переносу электронов и повышению стабильности наночастиц платины способствует их (наночастиц) взаимодействие с SnO₂

и углеродом [28]. Композитные Pt/(SnO₂/C)-материалы также рассматриваются в качестве катализаторов в реакции окисления этанола [29, 30], активность которых сопоставима с наиболее эффективными на сегодняшний день для РОМ и РОЭ PtRu/C-катализаторами [31–33]. Однако, на основе анализа литературных данных можно сделать выводы о том, что следующим этапом развития катализаторов РОЭ являются триметаллические платиносодержащие материалы [34–36]. Так, например, авторами [34] описывается синтез и использование PtSnNi/C-катализаторов для реакции окисления этанола. Авторы [35] утверждают, что из ряда многокомпонентных систем, таких как PtRuNi/C, PtSnRh/C, PtSn/C, PtSnNi/C, наибольшую активность в реакции окисления этанола проявляет именно PtSnNi/C-катализатор. Отметим, что все материалы в работе [35] были синтезированы полиольным методом (в жидкой фазе), в качестве стабилизатора использовали поливинилпирролидон, и средний размер металлических кристаллитов в полученных катализаторах составил около 4 нм. В ряде работ, например в [36], PtSnNi/C-катализаторы с суммарной массовой долей металлов 20% и соотношением масс Pt : Sn : Ni, равным 60 : 40 : 40, получали на различных носителях: на углероде марки Vulcan XC-72 и функционализированных многостенных углеродных нанотрубках. Авторы [36] показали, что использование в качестве носителя Vulcan XC-72 позволяет получить более высокие электрохимические характеристики, но пониженную стабильность, по сравнению с Pt:Sn:Ni-катализатором, нанесенным на углеродные нанотрубки. Вместе с тем, тройные металлические системы, в частности Pt–Sn–Ni, нанесенные на углеродный носитель, пока еще мало исследованы в качестве катализаторов РВК и реакций окисления спиртов. Изучение механизма электроокисления спиртов на различных по составу катализаторах и поиск наиболее эффективных материалов для прямых метанольных и этанольных топливных элементов также являются достаточно быстро развивающимися направлениями в наши дни [37, 38].

Таким образом, как легирование платины некоторыми *d*-металлами, так и совместное присутствие наночастиц платины и диоксида олова на поверхности углеродного носителя могут повышать активность катализаторов, особенно в реакциях электроокисления спиртов. Мы полагаем, что композит SnO₂/C, полученный электролитическим нанесением олова с последующим самопроизвольным окислением металлических наночастиц, может оказать перспективным носителем для платиносодержащих электрокатализаторов, при условии формирования оксида в виде наноразмерных частиц, прочно закрепленных на поверхности диспергированного углерода. В то же

время возможность соединения в одном катализаторе позитивного влияния компонента, легирующего платину, и наночастиц диоксида олова до сих пор мало изучена.

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы являлось получение наноструктурных композитных носителей “оксид металла/углерод”, двух- и трехкомпонентных платиносодержащих катализаторов на их основе, а также исследование характеристик таких катализаторов в РВК, РОМ и РОЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электроосаждения металлов на дисперсный углеродный носитель, находящийся в суспензии, использовали стеклоуглеродный анод площадью 19.5 см² и медный катод площадью 1.5 см², погруженные в диспергированную ультразвуком непосредственно перед электроосаждением суспензию, содержащую 0.5 г углеродного порошка Vulcan XC-72 в 50 мл электролита. Для осаждения олова использовали описанный в [39] электролит оловянирования, состава: SnSO₄ – 0.25 М; H₂SO₄ – 0.1 М. Для одновременного осаждения олова и никеля использовали смешанный электролит, применяемый для осаждения сплава SnNi на стационарный электрод [40], состава: SnCl₂, NiCl₂ – по 0.25 М NH₄F – 0.14 М. Электроосаждение проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании для сохранения однородности системы. По результатам предварительного исследования различных токовых режимов электроосаждения металлов были выбраны два режима: 9 А в течение 3.7 мин и 1.6 А в течение 21 мин.

После электроосаждения металла(ов) суспензию отфильтровывали на воронке Бюхнера (фильтр “синяя лента”), промывали дистиллированной водой. Затем полученный носитель высушивали на фильтре в течение 4 ч при температуре 80°C. Материалы, полученные электроосаждением Sn и Sn–Ni на дисперсный углеродный носитель, далее обозначены, соответственно, как SC и NSC.

Для осаждения платины на полученные композитные носители SC и NSC использовали методику боргидридного синтеза [6]. Композитный носитель массой 0.10–0.30 г помещали в смесь 30 мл этиленгликоля и 30 мл бидистиллированной воды, затем при перемешивании добавляли расчетное количество водного раствора H₂[PtCl₆]·6H₂O. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком в течение 5 мин, после чего 0.1 М раствором NaOH доводили pH раствора до 11. Далее при перемешивании добавляли трехкратный избыток свежеприготовленного 0.5 М водного раствора NaBH₄. Выдерживали суспензию при перемешива-

нии 40 мин, после чего отделяли полученный катализатор фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образцы сушили при температуре 80°C в течение 2 ч.

Мольное соотношение металлов Pt : Ni : Sn в многокомпонентных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ). Время экспозиции образцов – 300 с. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ). Для определения суммарного количества металлов (олова, никеля и платины) в синтезированных материалах использовали метод термического анализа: определяли массу веществ, остающихся в тигле после полного окисления углерода в результате 30-минутного нагревания при 800°C в воздушной атмосфере 5–10 мг каждого образца. При расчете массовой доли металлов учитывали, что после прокаливания в тигле остаются оксиды никеля, олова и металлическая платина.

Для определения фазового состава образцов и размера наночастиц (кристаллитов) использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA с геометрией по Бреггу–Брентано. Типичные установки: 40 кВ, 35 мА, шаг сканирования 0.02 град в координатах 2θ, скорость съемки 2 град/мин. Фазовый анализ проводили на основе данных, полученных из открытых источников, в том числе с использованием Crystallography Open Database (COD) [41, 42].

Анализ рентгенограмм проводили с использованием пакета обработки данных SciDavIs, определяя методом аппроксимации функцией Лоренца положение пиков, их ширину на половине высоты (FWHM) и площадь. По дифрактограммам определяли средний размер кристаллитов платины или ее сплавов, используя отражение (111), и диоксида олова, используя пик (101). Определение среднего диаметра кристаллитов проводили по формуле (1) Шеррера [43], в которую подставляли соответствующее значение ширины пика на половине его высоты (FWHM):

$$D_{hkl} = K\lambda / [FWHM \cos \theta], \quad (1)$$

где λ – длина волны монохроматического излучения; FWHM – ширина пика на половине высоты (в радианах); D_{hkl} – средняя толщина “стопки” отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния, т.е. средний диаметр кристаллитов; θ – угол отражения; $K = 0.89$ – постоянная Шеррера. Для учета инструментального уширения дифрактометр предварительно калибровали с использованием стандартного образца, в качестве

которого применяли пластину из поликристаллического отожженного α -кварца с размером зерен от 2 до 4 микрон.

Для определения площади электрохимически активной поверхности платины использовали метод циклической вольтамперометрии. Тонкий (около 4 мкм) слой исследуемого материала наносили на торец вращающегося дискового электрода. Для этого 6 мкл суспензии катализатора в смеси вода–изопропанол, содержащей добавку полимера Nafion и 0.6 мкг катализатора, наносили на торец стеклографитового вращающегося дискового электрода (ВДЭ). После сушки для закрепления слоя наносили еще 7 мкл 0.05% раствора Nafion, после чего электрод высушивали 5 мин при комнатной температуре. С помощью потенциостата VersaSTAT 3 (AMETEK Scientific Instruments, USA) задавали развертку потенциала и фиксировали значения тока. Первоначально для стандартизации поверхности Pt и полного удаления примесей проводили 100 циклов развертки потенциала со скоростью 200 мВ с⁻¹ в диапазоне потенциалов от 0.05 до 1.2 В (относительно ОВЭ). Далее регистрировали 2 циклических вольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов 0.05–1.2 В при скорости развертки 20 мВ с⁻¹. Расчет количества электричества проводили интегрированием “водородной” области ЦВА на кривой в координатах “ток–время” с использованием программного обеспечения VersaStudio. Для этого усредняли значения количества электричества, затраченные на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода на платине, вычитая вклад количества электричества, затраченного на зарядку двойного электрического слоя. Все измерения были проведены при комнатной температуре. Расчет величины площади электрохимически активной поверхности проводили по формуле:

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q}{m \cdot 210}, \text{ см}^2/\text{г}(\text{Pt}), \quad (2)$$

где Q – среднее значение (полусумма) количества электричества (мкКл), затраченных на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода; m – масса платины на электроде (г); 210 (мкКл/см²) – количество электричества, необходимое для электрохимической адсорбции или десорбции монослоя атомарного водорода с 1 см² поверхности платины.

Для определения активной площади поверхности металлов по количеству электрохимически окисленного хемосорбированного СО, поддерживая постоянный потенциал электрода 0.1 В, через электролит продували СО в течение 30 мин, а затем аргон в течение 30 мин. После этого регистрировали циклическую вольтамперограмму (3 цикла) в диапазоне потенциалов от 0.05 до

1.20 В со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Величину ЭХАП рассчитывали по количеству электричества, затраченному на окисление СО, хемосорбированного на поверхности металлов. Для этого в формуле (2) вместо 210 мкКл/см² использовали 420 мкКл/см², поскольку на окисление 1 моля СО требуется в 2 раза большее количество электричества, чем для окисления моля Н_{алс}.

После определения ЭХАП материалов проводили исследование их активности в РВК при скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об/мин. Предварительно регистрировали линейные вольтамперограммы в атмосфере аргона для дальнейшего их “вычитания” из линейных вольтамперограмм, полученных в атмосфере кислорода: $I = I_{\text{O}_2} - I_{\text{Ar}}$. Это позволило учесть влияние фоновых токов. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием 0.1 М НСlO₄ в качестве фонового электролита. Перед началом измерений через рабочий раствор продували O₂ в течение 40 мин при атмосферном давлении. Вольтамперограммы регистрировали в направлении от 0.02 до 1.20 В при скорости развертки потенциала 20 мВ с⁻¹. Далее проводили анализ зависимости величины тока от скорости вращения дискового электрода с использованием уравнения Коутецкого–Левича. Результаты измерений корректировали с учетом омического сопротивления системы ($R = 26 \text{ Ом}$), как это описано в [44].

При изменении активности катализаторов в реакциях электроокисления метанола и этанола в качестве электролита использовали растворы 0.1 М НСlO₄ и 0.5 М метанола или этанола. Количество электричества, затраченное на окисление спиртов в единичном цикле развертки потенциала, рассчитывали по пику окисления на прямом ходе развертки. Хроноамперограммы измеряли при потенциале 0.6 В. Все измерения проводили на неподвижном дисковом электроде в атмосфере аргона.

Поскольку абсолютные значения ЭХАП и активности катализатора в электрохимических реакциях весьма чувствительны к структуре каталитического слоя и чистоте электролита, в качестве стандартного образца сравнения использовали коммерческий Pt/C-катализатор HiSPEC3000 (Johnson Matthey), содержащий 20 мас. % платины. При изучении активности полученных катализаторов в реакциях окисления спиртов в качестве образца сравнения был использован также коммерческий PtRu/C-электрокатализатор (Pt–Ru – 1 : 1, 40 мас. % Pt, 20 мас. % Ru, Alfa Aesar). Состав каталитического слоя для HiSPEC3000 и PtRu/C были такими же, как и для исследуемых катализаторов.

Таблица 1. Характеристики материалов, полученных электроосаждением Sn (SC) и одновременным электроосаждением Ni и Sn (NSC) на углеродный носитель Vulcan XC-72

Образец	Фазовый состав образцов по данным РФА	Массовая доля металлов, мас. %	Состав металлической компоненты (РФЛА)	Средний размер кристаллитов Ni(SnOH) ₆ , нм	Средний размер кристаллитов SnO ₂ , нм
SC-1	SnO ₂ , Sn	16 ± 1.5	Sn	—	2.7 ± 0.2
SC-2	SnO ₂ , Sn	35 ± 3.5	Sn	—	1.8 ± 0.2
NSC-1	Ni(SnOH) ₆ , Ni, NiO	14 ± 1.5	Ni _{3,7} Sn	60 ± 5	—
NSC-2	Ni(SnOH) ₆ , Ni, NiO	32 ± 3.5	Ni _{4,7} Sn	150 ± 5	—

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Все значения потенциалов в работе приведены относительно потенциала обратимого водородного электрода (ОВЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез и структура композитных носителей SC и NSC и платиносодержащих катализаторов на их основе

С использованием двух различных токовых режимов (см. раздел “Экспериментальная часть”) были получены материалы, содержащие около 15% металлов (SC-1 и NSC-1 при токе 9 А) и около 35% металлов (SC-2 и NSC-2 при токе 1.6 А) (табл. 1). Результаты термогравиметрии подтвердили осаждение металлов на углеродный носитель, а результаты элементного анализа полученных материалов методом РФЛА показали наличие в образцах серии NSC атомов обоих металлов: олова и никеля (табл. 1). При этом с ростом массовой доли металлов атомное соотношение Sn—

Ni в образцах серии NSC изменяется в сторону увеличения доли атомов никеля.

Для определения фазового состава образцов и размера кристаллитов полученные материалы были исследованы методом РФА. Образец, полученный электроосаждением олова на углеродный носитель, характеризуется наличием на рентгенограмме отражений двух фаз SnO₂ и Sn (рис. 1, кривая 1). Отражения, соответствующие фазе оксида олова, сильно уширены. Расчет среднего размера кристаллитов SnO₂ по формуле Шеррера в материалах SC-1 и SC-2 дает значения около 2.7 и 1.8 нм, соответственно (табл. 2). Отражения на рентгенограмме, соответствующие фазе металлического олова, характеризуются малым уширением, по сравнению с отражениями фазы SnO₂, поэтому оценка среднего размера кристаллитов в этом случае не может быть проведена с достаточной точностью.

На рентгеновских дифрактограммах композиционных материалов NSC, полученных из электролита, содержащего хлориды олова и никеля, присутствуют ярко выраженные пики, кото-

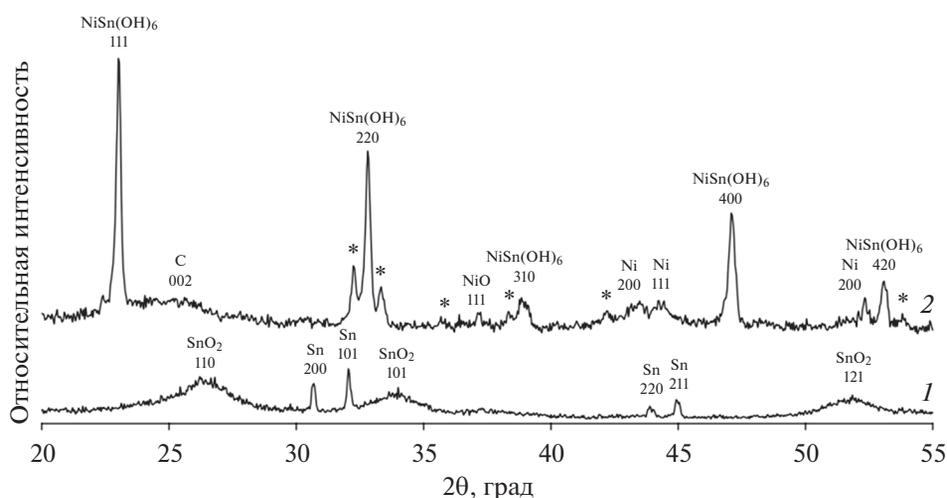
**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы материалов: 1 – SC-2 и 2 – NSC-2.

Таблица 2. Состав и структурные характеристики образцов PSC- и PNSC-катализаторов, а также коммерческого Pt/C-материала

Образец	Массовая доля Pt, ω(Pt), %	Соотношение компонентов (PФЛА)	Состав PtNi _x после электрохимических измерений (PФЛА)	Средний размер кристаллитов SnO ₂ , нм	Средний размер кристаллитов Pt, нм
PSC-1	17	PtSn _{1.5}	—	2.7 ± 0.2	3.3 ± 0.2
PSC-2	19	PtSn _{1.7}	—	1.8 ± 0.2	3.8 ± 0.2
PNSC-1	21	PtNi _{1.0} Sn _{0.32} (Pt _{3.1} Ni _{3.1} Sn)	PtNi _{0.29}	—	3.9 ± 0.2
PNSC-2	23	PtNi _{1.2} Sn _{0.25} (Pt ₄ Ni _{4.8} Sn)	PtNi _{0.45}	—	2.2 ± 0.2
JM20	20	Pt	Pt	—	2.2 ± 0.2
PtRu	40	Pt ₁ Ru ₁	—	—	3.2 ± 0.2

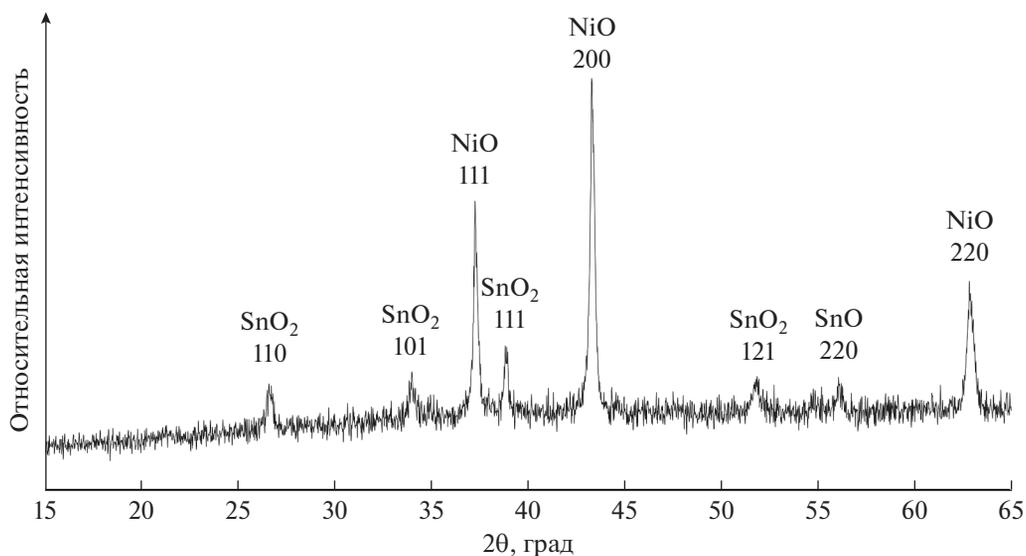
рые могут быть отнесены к фазам NiSn(OH)₆, NiO и Ni (рис. 1, кривая 2). Дополнительные отражения на рентгенограмме, отмеченные (*), могут быть связаны с фазой NiSnO₃·xH₂O переменного состава. При этом на рентгенограмме материала NSC-2 отражений, соответствующих фазам Sn или SnO₂, не обнаружено.

Для материала NSC-2 по ширине отражений на половине высоты (FWHM) был рассчитан средний размер кристаллитов фазы NiSn(OH)₆, который составил примерно 150 нм (табл. 1). Для отражений, соответствующих фазам NiO и Ni, расчет среднего размера кристаллитов не проводили из-за их малой интенсивности. Методом РФА также были изучены продукты окисления, образовавшиеся после длительной выдержки образцов при 800°C в атмосфере воздуха. На ди-

фрактограммах остатка, полученного после прокаливания материала NSC-2 (рис. 2), обнаружены отражения двух фаз – SnO₂ и NiO, что хорошо согласуется с данными о первоначальном составе этих материалов в состоянии “как получено”.

Таким образом, методом электроосаждения металлов на углеродный материал Vulcan XC-72 были получены композитные носители, содержащие в случае образцов серии SC кроме высокодисперсного углерода наноразмерные частицы SnO₂ и металлическое олово, а для образцов серии NSC частицы металлического никеля, оксида никеля и достаточно крупные частицы фазы NiSn(OH)₆.

Для получения на основе полученных композитных носителей SC и NSC платиносодержащих катализаторов, на композитные материалы мето-

**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма остатка материала NSC-2 после проведения высокотемпературного окисления.

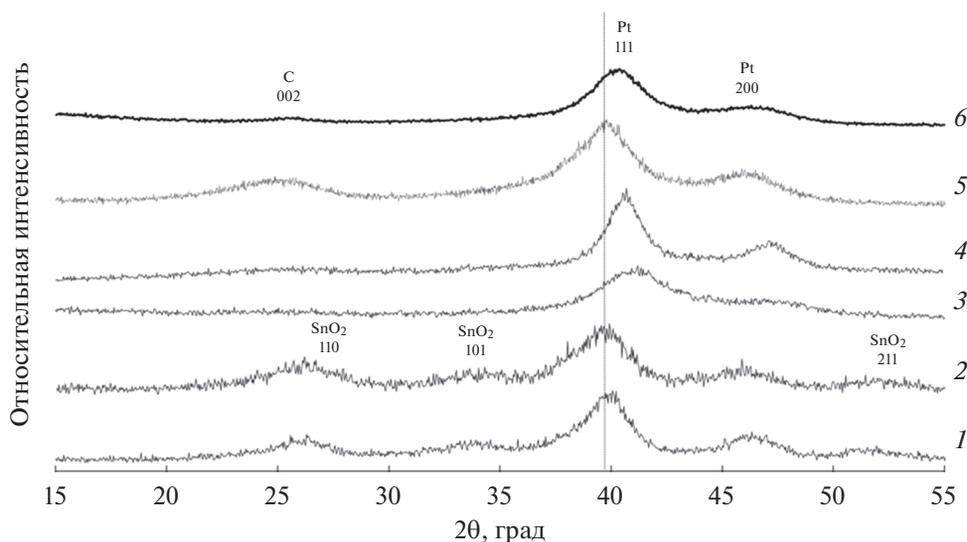


Рис. 3. Рентгеновские диффрактограммы PSC- и PNSC-материалов: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец PtRu/C.

дом химического восстановления была нанесена платина. Количество прекурсора платины (H_2PtCl_6) рассчитывали таким образом, чтобы получить материалы с содержанием платины 20 мас. %. Полученные образцы были маркированы как PSC и PNSC. По данным термогравиметрии с учетом образования соответствующих оксидов и результатов анализа состава материалов методом РФЛА, было рассчитано содержание платины в полученных материалах (табл. 2). Оно составило от 17 до 23 мас. %, что близко к расчетному значению 20 мас. %. Отметим, что более высокое относительное содержание никеля в материале NSC-2, по сравнению с NSC-1, сохраняется и после осаждения платины (табл. 2).

На рентгенограммах образцов PSC-1 и PSC-2, полученных после осаждения платины на материалы серии SC, наблюдаются отражения фаз платины и SnO_2 (рис. 3, кривые 1, 2). Средний размер кристаллитов платины в полученных материалах составил 3.3 и 3.8 нм (табл. 2). При сравнении рентгенограмм образцов SC-2 (рис. 1, кривая 1) и PSC-2 (рис. 3, кривая 2) заметно, что отражения фазы SnO_2 до и после нанесения платины практически не изменились, а отражений фазы металлического олова после осаждения платины не наблюдается. Скорее всего фаза металлического олова, присутствовавшая в материалах серии SC в небольшом количестве, растворилась при добавлении гексахлорплатиновой кислоты в процессе синтеза.

Максимумы рентгенограммы коммерческого PtRu/C-катализатора сдвинуты в область больших углов 2θ , по сравнению с Pt/C-материалом, что характерно для твердого раствора Pt–Ru.

Для рентгеновских диффрактограмм PNSC-материалов (рис. 3, кривые 3, 4), полученных с использованием NSC-носителей (рис. 1, кривая 2), характерно отсутствие отражений, соответствующих фазам: $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$, Ni, NiO. Это может быть связано с растворением $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$, Ni, NiO в кислой среде (после добавления H_2PtCl_6) и с последующим соосаждением части растворенных металлов вместе с платиной при взаимодействии с восстановителем в процессе синтеза. Действительно, на рентгенограммах образцов PNSC наблюдается значительное смещение положений максимумов отражений платины в область больших значений углов 2θ по сравнению с фазой Pt – от 39.7 до 41 град, что свидетельствует об образовании твердого раствора PtNi или PtSnNi. Следствием формирования разупорядоченного твердого раствора на основе платины с гранцентрированной кубической решеткой является уменьшение параметра решетки наночастиц в образцах PNSC-1 (3.859 Å) и PNSC-2 (3.838 Å) по сравнению с чистой платиной (3.923 Å).

Известно [45, 46], что добавление атомов олова в твердый раствор на основе платины приводит к увеличению параметра кристаллической решетки и сдвигает максимумы отражений на рентгеновской диффрактограмме в область меньших углов 2θ по сравнению с отражениями платины, в то время как при легировании платины никелем имеет место обратная тенденция [47]. Например, авторы работы [48] получили PtSnNi/C-материалы состава $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{15}\text{Ni}_{10}$ и $\text{Pt}_{55}\text{Sn}_{17}\text{Ni}_{28}$ с параметрами решетки соответственно 3.923 и 3.913 Å, близкими к чистой платине, что и было объяснено разнонаправленным влиянием легирования атомами никеля и олова. Аналогичное влияние легирования

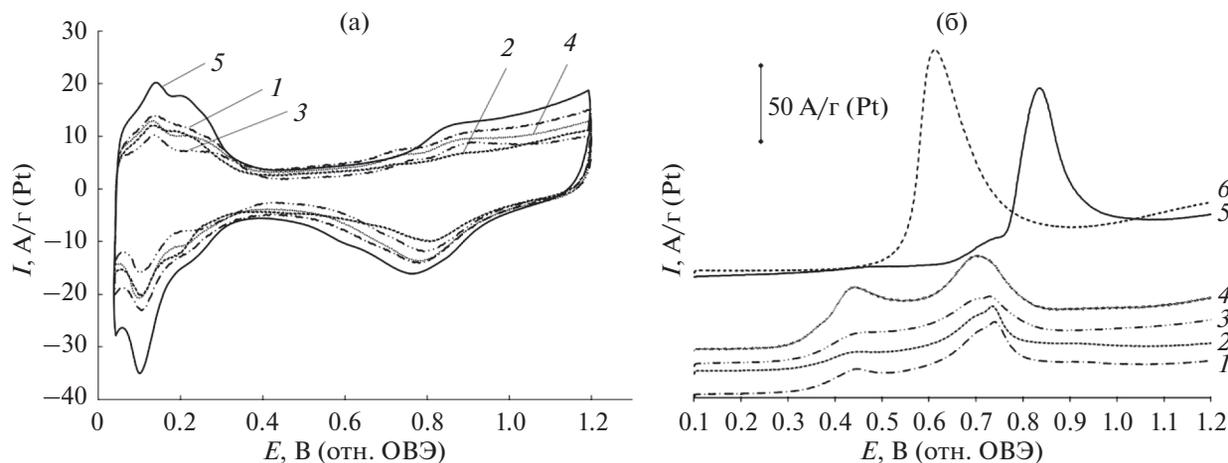


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) (а) и фрагменты циклических вольтамперограмм, включающие пики электрохимической десорбции СО с поверхности наночастиц исследуемых катализаторов (б). Электролит 1 М HClO₄, атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец PtRu/C.

платины атомами никеля и олова для Pt₈₀Sn₁₀Ni₁₀-материала с параметром решетки 3.906 Å отметили авторы [49].

В полученных нами материалах PNSC-1 и PNSC-2 атомная доля Ni, соответственно, в 3.1 и в 4.8 раз больше, чем Sn (табл. 2). Данные о составе материалов согласуются с величиной параметра кристаллической решетки: для образца PNSC-2, содержащего большую долю никеля, величина параметра кристаллической решетки (3.838 Å) меньше, по сравнению с образцом PNSC-1 (3.859 Å). Отмеченный факт важен с точки зрения прогнозирования активности катализаторов, поскольку результаты ряда работ [50, 51] свидетельствуют о позитивном влиянии высокой концентрации атомов никеля в твердом растворе Pt–Ni на активность катализаторов в РВК, что обусловлено уменьшением величины параметра кристаллической решетки сплава по сравнению с Pt.

Расчет среднего размера кристаллитов платины показал их значительно меньший размер в материале PNSC-2 (2.2 нм), по сравнению с материалом PNSC-1 (3.9 нм). Отметим, что средний размер кристаллитов твердого раствора на основе платины в материале PNSC-2 близок к таковому для коммерческого Pt/C-катализатора (табл. 2) и PtSnNi/C-катализатора, полученного в [49]. В то же время он значительно меньше, чем размер кристаллитов PtSnNi, полученных в [36] – 5.14 нм и в [48] – 3.8 нм.

Завершая анализ результатов рентгеновской дифрактометрии, отметим, что оценка состава материалов PNSC-1 и PNSC-2 по закону Вегарда (линейная зависимость параметра решетки от содержания легирующего компонента в твердом растворе) [52, 53], сделанная исходя из предположения

о вхождении в состав твердого раствора только атомов никеля, дает составы PtNi_{0.18} и PtNi_{0.26}, что не соответствует результатам элементного анализа (табл. 2). Это может быть связано с образованием трехкомпонентного сплава PtNiSn, неравномерностью твердого раствора или с неполным вхождением атомов никеля в его состав. Нельзя исключить также возможность присутствия рентгеноаморфных оксидов олова и никеля в материалах серии PNSC. К сожалению, в данном случае метод рентгеновской дифракции не может дать однозначной интерпретации составов полученных твердых растворов на основе платины.

2. Изучение активности платиносодержащих катализаторов, полученных на основе композитных носителей SC и NSC

Циклические вольтамперограммы стандартизированных электродов (рис. 4) имеют вид, типичный для платиносодержащих электрокатализаторов, и включают область адсорбции–десорбции водорода, “двойнослойную” и “кислородную” области. Величины удельных токов PSC- и PNSC-материалов в области адсорбции–десорбции водорода характеризуются меньшими значениями по сравнению с токами для коммерческого Pt/C. Наибольшей величиной ЭХАП обладает коммерческий Pt/C, в то время как значения ЭХАП полученных нами катализаторов меньше на 13–36% (табл. 3). Данный факт может быть связан как с большим размером кристаллитов для полученных материалов, так и с большей степенью агломерации наночастиц, например, в материале PNSC-2. Определение площади активной поверхности методом окисления монослоя хемосорбированного СО (рис. 4б) показало близкие

Таблица 3. Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение PSC-, PNSC- и коммерческого Pt/C-катализаторов

Образец	ЭХАП		Масс-активность, А/г (Pt) ($E = 0.90$ В)	Удельная активность, А/м ² (Pt) ($E = 0.90$ В)	$E_{1/2}$ (РВК), В (1600 об/мин)	Число электронов в РВК при $E = 0.90$ В
	$H_{адс/дес}$ м ² /г (Pt)	СО м ² /г (Pt)				
PSC-1	52 ± 5	45 ± 5	69 ± 3	1.3 ± 0.1	0.89	4.0
PSC-2	56 ± 5	48 ± 5	64 ± 3	1.6 ± 0.1	0.87	3.8
PNSC-1	58 ± 6	45 ± 5	162 ± 8	2.7 ± 0.1	0.92	3.9
PNSC-2	63 ± 6	63 ± 6	179 ± 9	2.8 ± 0.1	0.92	4.1
JM20	79 ± 8	78 ± 8	178 ± 9	2.2 ± 0.1	0.91	4.1

величины ЭХАП (45–48 м²/г (Pt)) для материалов PSC-1, PSC-2, PNSC-1 и более высокое значение – 63 м²/г (Pt) для PNSC-2 (табл. 3), содержащего кристаллиты меньшего размера (табл. 2). Отметим, что для PtRu-катализатора определение величины ЭХАП (97 м²/г (Pt)) проводили только методом окисления СО, поскольку применение метода адсорбции–десорбции водорода для платинорутениевых катализаторов не вполне корректно [32]. Анализ положения пиков окисления СО на ЦВА дает дополнительную информацию о свойствах изучаемых катализаторов. Потенциалы начала окисления и максимума окисления СО для PtRu-катализатора значительно меньше, по сравнению с соответствующими потенциалами Pt/C-катализатора (рис. 4б), что свидетельствует об облегчении окисления СО на поверхности PtRu-наночастиц [37, 54]. На вольтамперограммах всех PSC- и PNSC-материалов наблюдается широкий пик окисления СО с двумя более или менее выраженными максимумами в диапазоне потенциалов

0.44–0.45 и 0.74–0.75 В. Широкий диапазон потенциалов окисления СО и наличие двух максимумов может быть связано с неоднородностью состава и структуры многокомпонентных катализаторов, содержащих наночастицы, существенно различающиеся по активности в реакции электроокисления СО. Отметим, что окисление СО при потенциалах около 0.45 В, зафиксированное на полученных нами катализаторах, может быть фактором обеспечения высокой активности в реакциях окисления спиртов [55].

Оценка состава материалов серии PNSC после вольтамперометрических измерений (соотношения Pt : Ni около 3 : 1) показывает, что для образцов характерно частичное растворение никеля (табл. 2) до стабилизации состава, примерно соответствующего мольному соотношению Pt : Ni, равному 3 : 1. К сожалению, вследствие небольшого количества катализатора, нанесенного на торец дискового электрода, после завершения вольтамперометрических измерений определить содержание Sn в образцах не представляется возможным.

Материалы серии PNSC демонстрируют наиболее высокую удельную активность в РВК в расчете на площадь поверхности – 2.7–2.8 А/м² (Pt). Это может быть обусловлено позитивным влиянием легирования на активность платины. К сожалению, меньшая по сравнению с коммерческим Pt/C-катализатором величина ЭХАП PNSC-материалов нивелирует данный эффект при сравнении масс-активности катализаторов: при потенциале 0.90 В масс-активность оказалась близка для образцов PNSC-1, PNSC-2, JM20 (табл. 3, рис. 5) и составила 162–179 А/г (Pt). Образцы, полученные на основе SC композитного носителя, продемонстрировали более низкую масс-активность в РВК – 64–69 А/г (Pt). Расчет числа электронов (n), участвующих в токогенерирующей реакции, для всех исследованных катализаторов находится в диапазоне 3.8–4.1 (табл. 3), что свидетельствует о преимущественном протекании реакции электровосстановления кислорода по 4-электронному механизму.

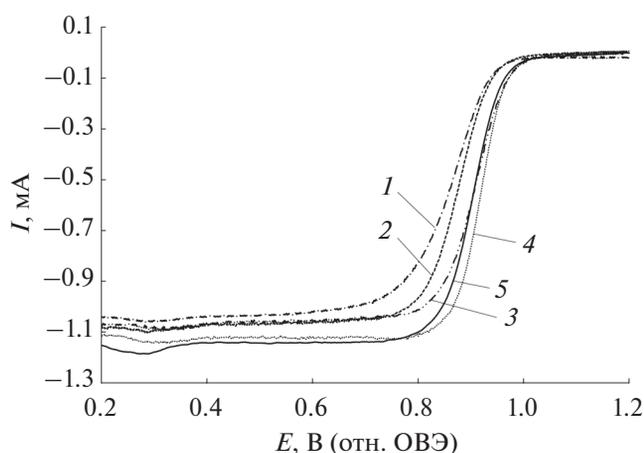


Рис. 5. Зависимость скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода. Катализаторы: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20). Скорости разворота потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 об/мин. 0.1 М HClO₄, атмосфера O₂.

Таблица 4. Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в реакциях окисления спиртов

Образец	Метанол					Этанол				
	E_n , В	I_{max} , А/г (Pt)	$Q_{CH_3OH} \times 10^2$, Кл/г (Pt)	I_{CH_3OH} , А/г (Pt)		E_n , В	I_{max} , А/г (Pt)	$Q_{C_2H_5OH} \times 10^2$, Кл/г (Pt)	$I_{C_2H_5OH}$, А/г (Pt)	
				$I_{нач}$	$I_{конеч}$				$I_{нач}$	$I_{конеч}$
PSC-1	0.58	554 ± 28	46 ± 2	40 ± 2	13 ± 0.6	0.58	575 ± 29	139 ± 7	168 ± 8	47 ± 2
PSC-2	0.55	739 ± 37	73 ± 4	30 ± 1	10 ± 0.5	0.58	515 ± 26	137 ± 7	166 ± 8	44 ± 2
PNSC-1	0.54	958 ± 48	105 ± 5	107 ± 5	47 ± 2.3	0.29	848 ± 42	199 ± 10	281 ± 14	55 ± 3
PNSC-2	0.56	864 ± 43	94 ± 5	91 ± 5	51 ± 2.6	0.31	923 ± 46	259 ± 13	244 ± 12	66 ± 3
PtRu/C	0.47	376 ± 19	41 ± 2	89 ± 4	48 ± 2.4	0.58	508 ± 25	204 ± 10	136 ± 7	44 ± 2

В литературе отсутствует информация о каталитической активности Pt–Ni–Sn-материалов в РВК, поэтому сопоставление с литературными данными проведено только для Pt/(SnO₂/C)-материалов. В работе [39] для Pt/(SnO₂/C)-катализатора удалось получить более высокие значения потенциала полувольты и масс-активности (0.90 В и 153 А/г) по сравнению с аналогичными параметрами катализаторов серии PSC, полученных в данной работе. В то же время описанный в [39] носитель характеризуется значительно меньшим содержанием SnO₂, а нанесение на него наночастиц платины осуществлялось методом синтеза, отличающимся от описанного в данной работе. Авторами [56] рассматриваются композитные системы Pt/SnO₂, нанесенные на углеродные нанотрубки и углеродную бумагу. Несмотря на то, что в статье [56] показано позитивное влияние добавки SnO₂ на активность композитных катализаторов, полученные материалы характеризуются довольно низкими показателями активности в РВК, из-за чего авторам пришлось проводить сравнение их активности при потенциале 0.85 В. В работе [57] был получен ряд катализаторов на различных оксидных носителях, среди которых наибольшую удельную активность 1.43 А/м² (Pt) при 0.90 В продемонстрировал Pt/SnO₂/C-материал. Это значение примерно соответствует активности полученных нами PSC-материалов (табл. 3).

Для сравнения активности платиносодержащих катализаторов в реакциях окисления спиртов по результатам ЦВА используют несколько параметров: потенциал начала окисления (E_n) [15, 34, 35, 46], максимальный удельный ток окисления (I_{max}) на прямом ходе развертки потенциала [34, 45, 48, 58] и количество электричества, затраченное на окисление спиртов (Q), которое рассчитывают по пику окисления на ЦВА на прямом ходе развертки потенциала [59]. Судя по количеству электричества (Q_{CH_3OH}), затраченному на окисление метанола при прямом ходе развертки потенциала (табл. 4), и максимальному току

(I_{max}) окисления метанола (рис. 6а), исследованные катализаторы можно расположить в ряд по увеличению активности: PtRu/C < PSC-1 < PSC-2 < PNSC-2 ≤ PNSC-1. Этот результат хорошо коррелирует с данными работы [58], где было показано, что PtNiSn/C-катализатор по величине максимального тока окисления метанола показал в 1.8 раз большую активность по сравнению с PtSn/C и в 1.24 раза большую активность по сравнению с PtNi/C-материалами. В то же время наименьшее значение потенциала (E_n) начала электроокисления метанола (табл. 4), а следовательно, и наибольшую активность при относительно низких потенциалах демонстрирует PtRu/C-катализатор. На наш взгляд, активность катализаторов в реакции окисления спиртов целесообразно сравнивать методом хроноамперометрии при потенциалах, близких к потенциалу начала окисления метанола, в данном случае – 0.60 В. Величины токов окисления метанола в начале измерения ($I_{нач}$) для материалов серии PNSC несколько выше (табл. 4, рис. 6б), по сравнению с PtRu/C-катализатором, а для серии PSC – значительно ниже. Для всех изученных образцов наблюдается значительное уменьшение величины тока окисления метанола в процессе измерения хроноамперограммы (30 мин), однако наибольшей величиной токов в конце измерения ($I_{конеч}$) также характеризуются материалы серии PNSC и PtRu/C-катализатор (рис. 6б, табл. 4). Таким образом, по совокупности параметров масс-активность полученных PtSnNi/C-материалов в РОМ несколько превосходит активность коммерческого PtRu/C-катализатора.

При сравнении электрохимического поведения исследуемых материалов в РОЭ, по результатам циклической вольтамперометрии, наиболее значительные различия наблюдаются в величинах потенциалов начала электроокисления этанола (E_n) (рис. 7а, табл. 4). Для триметаллических PtSnNi/C-материалов серии PNSC величины E_n примерно на 0.30 В меньше по сравнению с PSC- и PtRu/C-катализаторами. При сравнении вели-

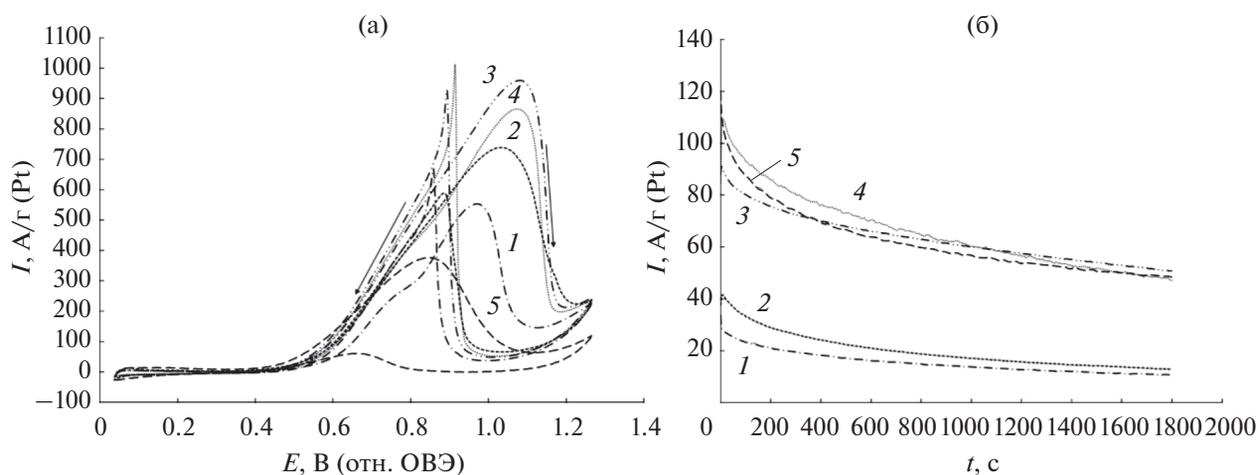


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (б) для: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH . Атмосфера Ar.

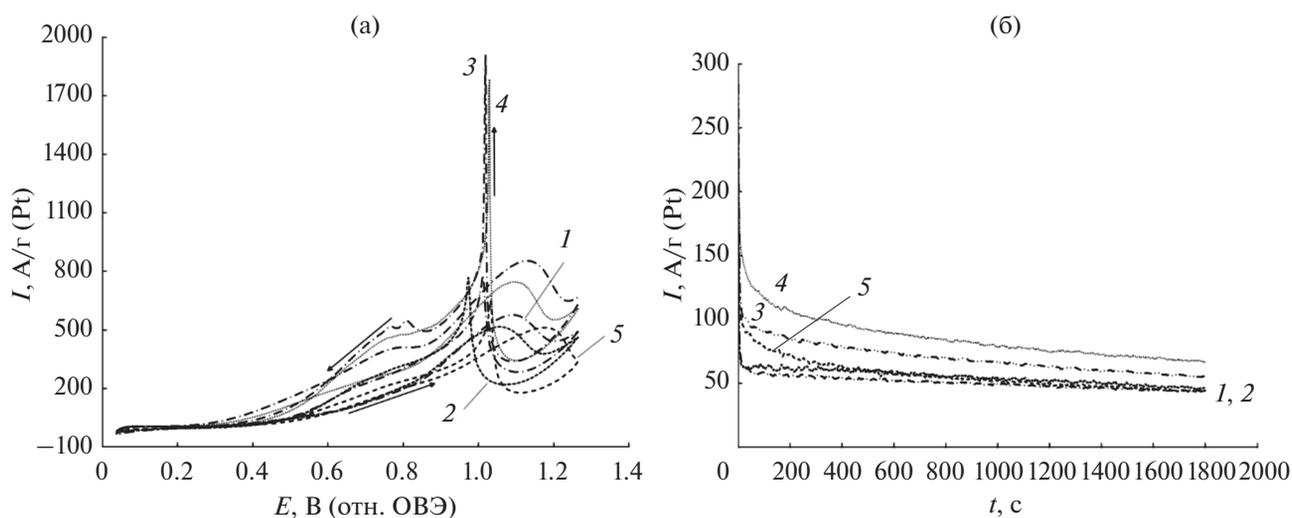


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (б) для: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt. Электролит – 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Атмосфера Ar.

чин количества электричества, затраченного на окисление этанола при прямом ходе развертки потенциала ($Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$), и максимального тока окисления этанола (I_{max}) (табл. 4, рис. 7а), катализаторы серии PNSC демонстрируют наибольшую масс-активность в РОЭ. Таким образом, по увеличению каталитической активности в РОЭ исследованные материалы располагаются в ряд: $\text{PSC-2} \leq \text{PSC-1} \leq \text{PtRu/C} < \text{PNSC-1} \leq \text{PNSC-2}$, несколько отличающийся от ряда активности катализаторов в РОМ. Такое отличие может быть связано с различным механизмом реакций окисления метанола и этанола, в том числе с возможным наличием стадии разрыва связи $-\text{C}-\text{C}-$ в случае окисления этанола.

По результатам хроноамперометрии триметаллические PtSnNi/C-материалы демонстрируют большую активность как по величинам начальных токов, так и после 30 мин выдержки при потенциале 0.6 В (рис. 7б, табл. 4). Отметим, что коммерческий PtRu/C-катализатор по результатам хроноамперометрии проявил наименьшую активность в РОЭ.

Таким образом, триметаллические PtSnNi/C-материалы демонстрируют наибольшую каталитическую активность в РОЭ по результатам как ЦВА, так хроноамперометрии при $E = 0.6$ В. Этот вывод хорошо соответствует результатам работы [49], в которой $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ -катализатор продемонстрировал наименьший потенциал начала

окисления этанола и наибольшую каталитическую активность во всем диапазоне потенциалов, по сравнению с Pt₉₀Sn₁₀/C-, Pt₉₀Ni₁₀/C- и Pt/C-материалами. Преимущества Pt₈₀Sn₁₀Ni₁₀/C были подтверждены авторами [49], также и результатами тестирования катализаторов в МЭБ: Pt₈₀Sn₁₀Ni₁₀/C-катализатор позволил получить в 3.9 и в 7.8 раз большую максимальную мощность по сравнению, соответственно, с Pt₉₀Sn₁₀/C- и Pt/C-катализаторами. PtSnNi/C-материал, полученный в работе [48], также показал значительно большую активность в РОЭ по сравнению с Pt/C. Повышенная активность PtSnNi/C-катализаторов в РОЭ может быть обусловлена облегчением разрыва связи C—C в молекуле этанола на легированной никелем поверхности платины [49] и наличием частиц диоксида олова, которые легко адсорбируют гидроксильные группы, что облегчает окисление адсорбированных молекул СО при более низких потенциалах.

ВЫВОДЫ

Использование метода электроосаждения Sn и одновременного электроосаждения Sn и Ni на высокодисперсный углеродный материал Vulcan XC-72 позволило получить композитные носители сложного состава, содержащие от 14 до 35% олова и никеля. Методом химического восстановления платины в жидкой фазе на основе полученных композитных носителей были синтезированы катализаторы, содержащие около 20 мас. % Pt при среднем размере кристаллитов от 2.2 до 3.8 нм. В отличие от рентгенограмм носителей, на рентгенограммах платиносодержащих катализаторов PSC и PNSC не наблюдалось отражений фаз Sn, Ni, NiO, Ni(SnOH)₆, что может быть обусловлено растворением или превращением этих фаз в процессе химического осаждения платины. Для рентгеновских дифрактограмм PNSC-катализаторов характерно значительное смещение максимумов отражений платины в область больших значений углов 2θ по сравнению с чистой фазой платины, что свидетельствует об образовании в ходе синтеза наночастиц твердого раствора PtNi или PtSnNi.

Установлено, что масс-активность триметаллических материалов серии PNSC в РВК близка к активности коммерческого Pt/C-катализатора, несмотря на меньшую величину ЭХАП, и значительно превышает масс-активность Pt(SnO₂/C)-материалов.

Поведение полученных PSC- и PNSC-катализаторов в реакции электроокисления спиртов значительно отличается для окисления метанола и этанола, по-видимому, вследствие различий в механизме окисления этих спиртов. Коммерческий PtRu- и полученные PtSnNi/C-катализато-

ры серии PNSC обладают большей активностью в реакции окисления метанола, по сравнению с Pt(SnO₂/C)-материалами. В то же время PtRu/C-катализатор демонстрирует на 70–90 мВ меньший потенциал начала окисления метанола, по сравнению с триметаллическими катализаторами серии PNSC. С другой стороны, полученные PtSnNi/C-катализаторы по всем параметрам проявляют значительно большую активность, по сравнению с коммерческим PtRu/C-катализатором в РОЭ.

Высокая активность трехкомпонентных PtNiSn/C-катализаторов в реакциях электроокисления спиртов может быть обусловлена сочетанием промотирующего влияния добавки никеля на каталитическую активность платины и облегчением адсорбции гидроксильных групп на включениях олова или наночастицах оксида олова. Таким образом триметаллические катализаторы весьма перспективны для использования в спиртовых топливных элементах. Дальнейшие исследования по оптимизации состава и структуры таких материалов представляют большой интерес.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м. н. с. А.Ю. Никулину за помощь в регистрации рентгеновских дифрактограмм исследуемых материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioroi, T., Siroma, Z., Yamazaki, S., and Yasuda, K., *Electrocatalysts for PEM Fuel Cells*, *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 9, no. 23, p. 1801284.
2. Thompsett, D., *Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Eds: Vielstich, W., N.Y.: Wiley & Sons, 2003, vol. 3, no. 6, p. 1.
3. Zhang, J., Wang, X., Wu, C. Wang, H., Yiand, B., and Zhang, H., Preparation and characterization of Pt/C catalysts for PEMFC cathode: effect of different reduction methods, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, vol. 83, no. 2, p. 229.
4. Chen, J., Jiang, C., Yang, X. Feng, L., B. Gallogly, E., and Wang, R., Studies on how to obtain the best catalytic activity of Pt/C catalyst by three reduction routes

- for methanol electrooxidation, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, no. 4, p. 314.
5. Prabhuram, J., Zhao, T.S., Wong, C.W., and Guo, J.W., Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, 2004, vol. 134, p. 1.
 6. Guterman, V.E., Lastovina, T.A., Belenov, S.V., Tabachkova, N.Yu., Vlasenko, V.G., Khodos, I.I., and Balakshina, E.N., PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: Effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 118, no. 5, p. 1307.
 7. Гутерман, В.Е., Беленов, С.В., Ластовина, Т.А., Фокина, Е.П., Пруцакова, Н.В., Константинова, Я.Б. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C-электродов. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 997. [Guterman, V.E., Belenov, S.V., Lastovina, T.A., Fokina, E.P., Prutsakova, N.V., and Konstantinova, Ya.B., Microstructure and electrochemically active surface area of PtM/C electrocatalysts, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 933.]
 8. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 159. [Petriy, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Uspekhi khimii*, 2015, vol. 84, p.159.]
 9. Yohannes, W., Belenov, S.V., Guterman, V.E., Skibina, L.M., Volotchayev, V.A., and Lyanguzov, N.V., Effect of ethylene glycol on electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 45, p. 623.
 10. Leontyev, I.N., Kuriganova, A.B., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B., and Smirnova, N.V., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. A*, 2012, vol. 431–432, p. 120.
 11. Moffat, T.P., Mallett, J.J., and Hwang, Sun-Mi., Oxygen Reduction Kinetics on Electrodeposited Pt, Pt_{100-x}Ni_x, and Pt_{100-x}Co_x, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. 238.
 12. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., and Wagner, F.T., Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, vol. 56, p. 9.
 13. Sharma, S. and Pollet, B.G., Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, p. 96.
 14. Zhang, M., Yan, Z., Li, Y., Jing, J., and Xie, J., Preparation of cobalt silicide on graphene as Pt electrocatalyst supports for highly efficient and stable methanol oxidation in acidic media, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 161, p. 48.
 15. Zhao, R., Fu, G., Chen, Z., Tang, Y., Wang, Y., and Huang, S., Novel strategy for the synthesis of hollow Pt–Cu tetradecahedrons as an efficient electrocatalyst toward methanol oxidation, *Cryst. Eng. Comm.*, 2019, vol. 21, p. 1903.
 16. Гутерман, В.Е., Новомлинский, И.Н., Скибина, Л.М., Мауэр, Д.К. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе. Пат. 2656914 (Россия). 2017. [Guterman, V.E., Novomlinsky, I.N., Skibina, L.M., and Mauer, D.K., A method of obtaining a nanostructured material of tin oxide on a carbon carrier. Pat. 2656914 (Russia), 2017.]
 17. Гутерман, В.Е., Новомлинский, И.Н., Алексеенко, А.А., Беленов, С.В., Цветкова, Г.Г., Балакшина, Е.Н. Способ получения катализатора с наноразмерными частицами платины. Пат. 2616190 (Россия). 2017. [Guterman, V.E., Novomlinsky, I.N., Alekseenko, A.A., Belenov, S.V., Tsvetkova, G.G., and Balakshina, E.N., Method for preparing a catalyst with nanosized platinum particles, RF patent for invention, Pat. 2616190 (Russia), 2017.]
 18. Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., and Smirnova, N.V., Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO_x–C supports and Pt/MO_x–C electrocatalysts for low temperature fuel cells, *J. Appl. Electrochem*, 2016, vol. 46, no. 12, p. 1245.
 19. Saha, M.S., Li, R., Cai, M., and Suna, X., High Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles on SnO₂ Nanowire-Based Electrodes, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2007, vol. 10, no. 8, p. 130.
 20. Lee, J.H. and Park, S.J.J., Nanoscaled oxide thin films for energy conversion, *Am. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, p. 777.
 21. Williams, G. and Coles, G.S.V., Gas sensing properties of nanocrystalline metal oxide powders produced by a laser evaporation technique, *J. Mater. Chem.*, 1998, vol. 8, p. 1657.
 22. Willett, M.J., Burganos, V.N., Tsakiroglou, C.D., and Payatakes, A.C., Gas sensing and structural properties of variously pretreated nanopowder tin(IV) oxide samples, *Sens. Actuators B*, 1998, vol. 53, p. 76.
 23. Zhang, J. and Gao, L., Synthesis of SnO₂ Nanoparticles by the Sol-gel Method From Granulated Tin, *Chem. Lett.*, 2003, vol. 32, p. 458.
 24. De Monredon, S., Cellot, A., Ribot, F., Sanchez, C., Armelao, L., Gueneau, L., and Delattre, L., Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 2396.
 25. Kumar, P., Khadtare, S., Park, J., and Yadav, B.C., Fabrication of leaf shaped SnO₂ nanoparticles via sol-gel route and its application for the optoelectronic humidity sensor, *Mater. Lett.*, 2020, vol. 278, p. 128451.
 26. Song, K.C. and Kang, Y., Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method, *Mater. Lett.*, 2000, vol. 42, p. 283.
 27. Meiling, Dou, Ming, Hou, Dong, Liang, Wangting, Lu, Zhigang, Shao, and Baolian, Yi, SnO₂ nanocluster supported Pt catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 92, p. 468.
 28. Zhang, K., Feng, C., He, B., Dong, H., Dai, W., Lu H., and Zhang, X., An advanced electrocatalyst of Pt decorated SnO₂/C nanofibers for oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 781, p. 198.
 29. Jiang, L. Colmenares, L. Jusys, Z., Sun, G., and Behm, R., Ethanol electrooxidation on novel carbon supported

- Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt : Sn ratio, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, p. 377.
30. Gharibi, H., Sadeghi, S., and Golmohammadi, F., Electrooxidation of Ethanol on highly active and stable carbon supported PtSnO₂ and its application in passive direct ethanol fuel cell: Effect of tin oxide synthesis method, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 190, p. 1100.
 31. Li, H., Sun, G., Cao, L., Jiang, L., and Xin, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 24, p. 6622.
 32. Kim, I., Bong, S., Woo, S., Mahajan, R. K., and Kim, H., Highly active 40 wt % PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 2, p. 1803.
 33. Shi, Y., Zhu, W., Shi, H., Liao F., Fan, Z., and Shao, M., Mesocrystal PtRu supported on reduced graphene oxide as catalysts for methanol oxidation reaction, *J. Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 557, p. 729.
 34. Parreira, L.S., da Silva, J.C.M., D'Villa-Silva, M., Simões, F.C., Garcia, S., Gaubeur, I., Cordeiro, M.A.L., Leite, E.R., and dos Santos, M.C., PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study, *Electrochim. Acta.*, 2013, vol. 96, p. 243.
 35. Bonesi, A., Garaventa, G., Triaca, W., and Castroluna, A., Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, № 13, p. 3499.
 36. Parreira, L.S., Antoniassi, R.M., Freitas, I.C., de Oliveira, D.C., Spinacé, E.V., Camargo, P.H.C., and dos Santos, M.C., MWCNT–COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: Low Pt content, selectivity and chemical stability, *Renewable Energy*, 2019, vol. 143, p. 1397.
 37. Flórez-Montaño, J., García, G., Guillén-Villafuerte, O., Rodríguez, J.L., Planes, G.A., and Pastor, E., Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 121.
 38. Петрий, О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 3. [Petrii, O.A., The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum group metals (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1.]
 39. Новомлинский, И.Н., Гутерман, В.Е., Даниленко, М.В., Волочаев, В.А. Платиновые электрокатализаторы, нанесенные на композиционный оксидно-углеродный носитель. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 885. [Novomlinskiy, I. N., Guterma, V.E., Danilenko, M.V., and Volochaev, V.A., Platinum Electrocatalysts Deposited onto Composite Carbon Black–Metal Oxide Support, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 690.]
 40. Зенин, В.В., Спиридонов, Б.А., Березина, Н.Н., Кочергин, А.В. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом оловоникель. *Технологии в электрон. промышленности*. 2007. Т. 7. С. 32.
 41. Suryanarayana, C. and Norton, M.G., *X-ray diffraction: a practical approach Suryanarayana C, Springer Science & Business Media*, 2013, p. 273.
 42. Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N.R., Moeck, P., Downs, R.T., and Le Bail, A., Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, *Nucleic Acids Res.*, 2012, vol. 40, no. D1, p. 420.
 43. Киракосян, С.А., Алексеенко, А.А., Гутерман, В.Е., Волочаев, В.А., Табачкова, Н.Ю. Влияние атмосферы со на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности в ходе синтеза Pt/C и Pt–Ag/C электрокатализаторов, *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 23. [Kirakosyan, S.A., Alekseenko, A.A., Guterma, V.E., Volochaev, V.A., and Tabachkova, N.Y., Effect of CO atmosphere on morphology and electrochemically active surface area in the synthesis of Pt/C and PtAg/C electrocatalysts., *Nanotechnologies in Russia*, 2016, vol. 11, p. 287.]
 44. Shinozaki, K., Zack, J.W., Pylypenko, S., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: II. Influence of Ink Formulation, Catalyst Layer Uniformity and Thickness, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. 1384.
 45. Kim, J.H., Choi, S.M., Nam, S.H., Seo, M.H., Choi, S.H., and Kim, W.B., Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity, *Appl Catal B*, 2008, vol. 82, p. 89.
 46. Colmati, F., Antolini, E., and Gonzalez, E.R., Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: effect of thermal treatment, *Appl Catal B*, 2007, vol. 73, p. 106.
 47. Antolini, E., Salgado, J.R.C., and Gonzalez, E.R., Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M 1/4 Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 580, p. 145.
 48. Correa, P.S., da Silva, E.L., da Silva, R.F., Radtke, C., Moreno, B., Chinarro, E., and Malfatti, C.F., Effect of decreasing platinum amount in Pt–Sn–Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 11, p. 9314.
 49. Beyhan, S., Léger, J.-M., and Kadırgan, F., Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2013, vol. 130, p. 305.
 50. Kumeda, T., Otsuka, N., Tajiri, H., Sakata, O., Hoshi, N., and Nakamura, M., Interfacial structure of PtNi surface alloy on Pt(111) electrode for oxygen reduction reaction, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 1858.
 51. Stamenković, V., Schmidt, T.J., Ross, P.N., and Marković, N.M., Surface composition effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction on well-defined

- Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces, *J. Phys. Chem.*, 2002, vol. 106, p. 11970.
52. Jenkins, R. and Snyder, R.L., *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, John Wiley & Sons, 1996.
53. Travitsky, N., Ripenbein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein, L., and Peled, E., Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, p. 782.
54. Wiltshire, R.J.K., King, C.R., Rose, A., Wells, P.P., Davies, H., Hogarth, M.P., Thompsett, D., Theobald, B., Mosselmann, F.W., Roberts, M., and Russell, A.E., Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts, *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2009, vol. 11, no. 13, p. 2305.
55. Petrii, O.A., Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 609.
56. Chen, Y. and Wang, J., Atomic layer deposition assisted Pt–SnO₂ hybrid catalysts on nitrogen-doped CNTs with enhanced electrocatalytic activities for low temperature fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 17, p. 11085.
57. Ruiz Camacho, B., Morais, C., Valenzuela, M.A., and Alonso-Vante, N., Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites, *Catal. Today*, 2013, vol. 202, p. 36.
58. Khorasani-Motlagh, M., Noroozifar, M., and Ekrami-Kakhki, M.-S., Investigation of the nanometals (Ni and Sn) in platinum binary and ternary electrocatalysts for methanol electrooxidation, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 11554.
59. Menshchikov, V., Alekseenko, A., Guterman, V., Nechitailov, A., Glebova, N., Tomasov, A., Spiridonova, O., Belenov, S., Zelenina, N., and Safronenko, O., Effective platinum–copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 4, p. 742.

УДК 541.6+544.1+544.6

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НАФИОН, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ БИНАРНЫМИ И ТРОЙНЫМИ СМЕСЯМИ СИСТЕМЫ СУЛЬФОЛАН–ЭТИЛЕНКАРБОНАТ–ДИГЛИМ

© 2021 г. Р. Р. Каюмов^{a, *}, Л. В. Шмыглева^a, Е. Ю. Евщик^a, Е. А. Сангинов^a, Н. А. Попов^b,
О. В. Бушкова^{b, **}, Ю. А. Добровольский^a

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

**e-mail: ovbushkova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

В широком интервале температур (–60...+80°C) исследованы электротранспортные характеристики полимерных электролитов на основе мембраны Нафион-115 в форме литиевой соли, пластифицированной высококипящими диполярными апротонными растворителями – сульфоланом (SL), этиленкарбонатом (ЕС) и диглимом (G2), а также их двух- и трехкомпонентными смесями. Наилучшие транспортные свойства (проводимость 10^{-5} – 10^{-4} См см⁻¹ в интервале –20...+70°C) продемонстрировали образцы, пластифицированные бинарными смесями ЕС/G2 и ЕС/SL некоторых составов. Использование трехкомпонентного пластификатора обеспечивает пониженные значения энергии активации (10 – 20 кДж моль⁻¹) и довольно высокую проводимость в области температур не ниже –10°C.

Ключевые слова: полиэлектролит, Нафион-Li⁺, апротонный растворитель, ионная проводимость, отрицательные температуры

DOI: 10.31857/S0424857021060049

ВВЕДЕНИЕ

Разработка нового поколения литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с повышенной безопасностью, расширенным интервалом рабочих температур и улучшенными энергетическими характеристиками во многом зависит от успехов в создании новых электролитических материалов. Одним из перспективных направлений является использование в ЛИА полиэлектролитных мембран, пластифицированных малолетучими высококипящими диполярными апротонными растворителями (ДАР). Присутствие ковалентно связанных с макромолекулой анионов обеспечивает униполярный катионный характер проводимости, что снимает проблему концентрационной поляризации электролита и ограничения по мощности. Кроме того, в электрохимических ячейках такие мембраны могут одновременно выполнять функции электролита и сепаратора.

Среди множества вариантов катион-проводящих полиэлектролитов особый интерес представляют полимеры с привитыми перфторированны-

ми ионгенирующими центрами (–CF₂SO₃⁻, –SO₂N–SO₂CF₃ и т.п.), так как их низкая координирующая способность обеспечивает высокую степень электролитической диссоциации при введении пластификатора [1, 2]). К числу наиболее известных полиэлектролитов, нашедших широкое практическое применение в низкотемпературных топливных элементах, сенсорах, ванадиевых редокс-батареях, ионисторах и электроорганических синтезах относятся перфторированные сульфокатионитные мембраны Нафион (“DuPont”), которые довольно легко переводятся посредством реакций ионного обмена из своей исходной кислотной формы в солевые с различными катионами (в т.ч., Li⁺), не теряя при этом прочности, термической и химической устойчивости [3]. Для получения хороших транспортных характеристик мембраны Нафион в форме литиевой соли (Нафион-Li⁺) (рис. 1а) пластифицируют различными ДАР. С этой целью используют как индивидуальные растворители, так и их смеси, что позволяет целенаправленно варьировать физико-химические свой-

ства мембран [2–16]. Попытки использовать в качестве пластификатора Нафион- Li^+ базовые смеси карбонатных растворителей циклического и линейного строения, широко применяемые в электролитных системах ЛИА массового выпуска, не дали выдающихся результатов: проводимость таких мембран составляла всего $\sim 10^{-6}$ – 10^{-4} См см^{-1} при комнатной температуре [4, 5, 8, 9, 11]; при этом сохранялись присущие жидким неводным электролитам проблемы с безопасностью, обусловленные высокой летучестью и горючестью алкилкарбонатов. Более высокие значения проводимости ($\sim 10^{-3}$ См см^{-1} при комнатной температуре) были достигнуты при насыщении мембран диметилсульфоксидом, амидными растворителями (N,N-диметилформамид, N-метилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон) и амидсодержащими смесями растворителей [4, 6, 7, 18, 20]. К сожалению, несмотря на хорошие транспортные свойства, практическое использование таких мембран в ЛИА проблематично из-за низкой электрохимической устойчивости амидов. Что касается диметилсульфоксида, то этот сильнополярный нелетучий растворитель растворяет саму мембрану уже при небольшом повышении температуры ($\geq 60^\circ\text{C}$). В связи с этим, в макетах химических источников тока на основе перфторированных сульфокатионитных мембран обычно используют пропиленкарбонат, индивидуальный или в смеси с этиленкарбонатом [12–15]; проводимость таких мембран при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-5}$ и 10^{-4} См см^{-1} , соответственно [4, 7, 12, 18]. Таким образом, проблема получения электрохимически устойчивых и работоспособных в широком интервале температур полимерных электролитов на основе мембран Нафион- Li^+ до сих пор остается актуальной. (В этой связи важно отметить, что для полиэлектролитов с униполярным переносом ионов лития приемлемой является проводимость $\geq 10^{-5}$ См см^{-1} , тогда как для биполярных проводников – не менее 10^{-4} См см^{-1} [1, 17]). К сожалению, в литературе крайне мало сведений о температурных зависимостях проводимости Нафион- Li^+ , пластифицированных ДАР [6, 7, 13, 14], и особенно об их транспортных свойствах в области отрицательных значений (исключения составляют работы [6, 7]); мало таких данных и для их аналогов [15, 18].

В качестве пластификаторов были выбраны электрохимически устойчивые растворители с высокими температурами кипения и низким давлением паров, традиционно используемые в электролитных системах литиевых ХИТ – этиленкарбонат (ЕС), сульфолан (SL) и диметиловый эфир диэтиленгликоля, или, как его часто называют, диглим (G2). ЕС является обязательным компонентом электролитных растворов для

ЛИА массового производства, так как обеспечивает устойчивое циклирование углеродного электрода за счет формирования на нем защитного слоя из нерастворимых продуктов электровосстановления при первой катодной поляризации; SL обладает повышенной устойчивостью к окислению на аноде, тогда как G2 часто используют в качестве соразтворителя с низкой вязкостью [19]. Для насыщения мембран Нафион- Li^+ использовали как индивидуальные растворители, так и их двух- и трехкомпонентные смеси различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Мембрана Нафион-115 (“DuPont”) толщиной 125 мкм была предварительно очищена от примесей, переведена в литиевую форму Нафион- Li^+ и высушена по методике, описанной в работе [7].

Безводные SL (99%, “Sigma-Aldrich”), ЕС (99%, “Sigma-Aldrich”) и G2 (99%, “Sigma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Перед использованием все растворители выдерживали над активированными молекулярными ситами с размером пор 3 Å. Двойные и тройные смеси растворителей с различным массовым соотношением компонентов готовили путем взвешивания; ЕС и SL предварительно нагревали чуть выше их температур плавления (до 40 и 30°C, соответственно) и использовали в виде переохлажденных жидкостей. После 30 мин перемешивания на магнитной мешалке готовые смеси растворителей перед их использованием выдерживали не менее 24 ч при комнатной температуре. Для получения пластифицированных полиэлектролитов высушенные образцы мембран Нафион- Li^+ выдерживали в индивидуальных или смешанных растворителях в течение 2 сут при 30°C; насыщение ЕС производили при 40°C. Все указанные операции, а также подготовку образцов к исследованиям проводили в сухом боксе в атмосфере аргона, содержание O_2 и H_2O составляло менее 1 ppm.

Набухание мембраны Нафион- Li^+ в индивидуальных и смешанных растворителях исследовали весовым методом; измерения вели в трех параллелях. Степень набухания (W) определяли согласно формуле:

$$W = \frac{m_{\text{sw}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где m_{sw} и m_{dry} – массы насыщенной пластификатором и исходной “сухой” мембраны, соответственно.

Молярное поглощение пластификатора λ , численно равно числу его молекул в расчете на

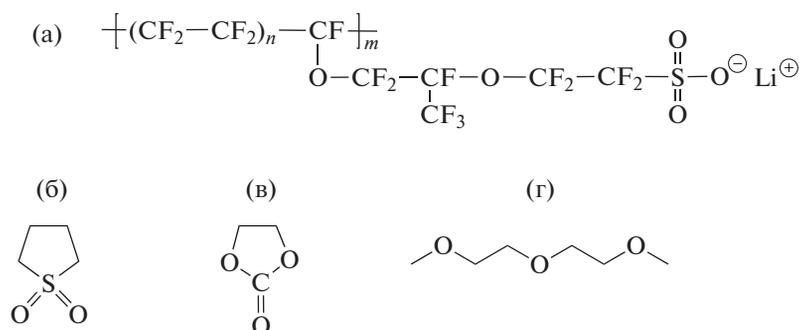


Рис. 1. Структурные формулы мембраны Нафион- Li^+ (а) и растворителей, используемых в качестве пластификаторов: SL (б); EC (в); G2 (г).

один катион лития, рассчитывали из величины W по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{W \times EW}{Mr_{\text{solv}} \times 100\%}, \quad (2)$$

здесь EW – эквивалентная масса Нафиона в форме литиевой соли (равная 1106 для мембраны Нафион-115); Mr_{solv} – молярная масса индивидуального растворителя или усредненная молярная масса смеси растворителей.

Методы

Электропроводность измеряли в поперечном направлении мембраны методом импедансной спектроскопии в интервале температур от $-60 \dots -40$ до $+70 \dots +80^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения с шагом 10°C с использованием термостата-криостата Huber CC-805 (точность поддержания температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$). (Температурный интервал определялся свойствами мембраны). Измерения проводили в симметричных ячейках с заблокированными электродами Ti/образец/Ti; исследуемые образцы представляли собой диски диаметром 5 мм. Подготовку электродов и сборку измерительных ячеек проводили в сухом боксе в атмосфере аргона. Для измерений импеданса использовали прибор Z-3000 (ООО «Элинс», Россия); спектры записывали в диапазоне частот 1 Гц–3 МГц при постоянной температуре после достижения

термического равновесия, о чем судили по неизменности спектров. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла от 20 до 100 мВ. Для расчета ионной проводимости спектры экспериментальной ячейки были аппроксимированы по эквивалентной схеме, описанной в работе [20]. Удельную ионную проводимость мембран σ рассчитывали из соотношения:

$$\sigma = \frac{d}{R_e S}, \quad (3)$$

где d – толщина образца, R_e – сопротивление образца, S – площадь электрического контакта. Общая ошибка определения проводимости составляла не более 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные структуры растворителей, выбранных для насыщения, приведены на рис. 1; их основные физико-химические свойства представлены в табл. 1.

Как установлено в результате ряда экспериментальных и теоретических исследований [29–34], при температурах вблизи комнатной в первую сольватную оболочку катиона Li^+ входят 3–4 молекулы EC. Ее полному заполнению отвечают четыре молекулы EC, координированные к Li^+ через атом кислорода карбонильной группы и образующие тетраэдрическое окружение. Вслед-

Таблица 1. Свойства ДАР, выбранных в качестве пластификаторов для мембран Нафион- Li^+

ДАР	M , г моль $^{-1}$	$T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$	P , кПа	ϵ	η , мПа с	μ , Д
SL	120.16	28.9 [21]	283 [21]	0.009* [22]	44* [21, 23]	10.07* [24]	4.81 [25]
EC	88.06	36.4 [26]	248 [21, 25]	0.012** [27]	90** [23]	1.50** [24]	4.93 [25]
G2	134.18	-64 [26]	162 [25]	0.267*** [28]	7.4**** [26]	1.06**** [26]	1.92 [28]

* При 30°C .

** При 40°C .

*** При 20°C .

**** При 25°C .

стве эффективного экранирования заряда в таком сольватном комплексе образование второй сольватной оболочки маловероятно; в нее могут входить не более 1–2 молекул ЕС [29].

В отличие от монодентатного ЕС, молекула SL может служить бидентатным лигандом благодаря наличию группы $-\text{SO}_2$ с двумя электронодонорными атомами кислорода (рис. 1в). К сожалению, к настоящему времени сольватация Li^+ молекулами SL далеко не так хорошо изучена, как ЕС. В частности, существуют две прямо противоположные точки зрения о способе координации молекулы SL к Li^+ [35, 36]. Согласно одной из них, SL координирован монодентатно [35], тогда как авторы [36] не исключают возможности бидентатной координации этого растворителя. Оценки кажущегося числа сольватации лития n в SL, полученные методами колебательной спектроскопии, дают величины 3.7 [36] и 3.4 [37] для растворов литиевых солей с концентрациями ≤ 1 м. Однако точность полученных значений n вызывает вопросы. Как справедливо отмечают авторы [36], обычные спектроскопические методы определения n для SL с двумя электронодонорными атомами O могут вносить значительную погрешность из-за склонности к формированию многоядерных ионных агрегатов с участием бидентатно координированных мостиковым литием молекул растворителя.

В отличие от ЕС и SL, G2 при сольватации катионов Li^+ ведет себя как полидентатный лиганд за счет одновременной координации всех трех эфирных атомов кислорода, образующих 5-членные кольца [19, 37]. Такие сольватные комплексы очень устойчивы благодаря ярко выраженному хелатному эффекту. Сольватация катиона лития глимами довольно хорошо изучена (см., например, [38–43]). Установлено, что трифлат лития LiCF_3SO_3 (близкий к литиевой форме Нафiona по своей химической природе) в концентрированных растворах в G2 находится преимущественно в виде сольватированных контактных ионных пар, где катион лития координирован тремя атомами кислорода молекулы G2 и одним атомом кислорода аниона CF_3SO_3^- , а также в виде ионных ассоциатов более высокого порядка [38, 39, 43]. При этом добавление второго растворителя, например пропиленкарбоната, не оказывает существенного влияния на координацию G2 с LiCF_3SO_3 [43].

На рис. 2 в координатах треугольника Гиббса представлены выбранные в данной работе составы пластификаторов. Можно видеть, что они обеспечивают получение достаточно полных данных для тройной системы SL/ЕС/G2. В табл. 2 суммированы основные характеристики мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных индивиду-

альными растворителями и их бинарными и тройными смесями (нумерация образцов в табл. 2 и на рис. 1 совпадает; она же использована на всех остальных рисунках).

Как видно из табл. 2, степень набухания мембран в индивидуальных растворителях увеличивается в ряду $G2 < SL < ЕС$ от 24 до 132.5 мас. %. Эти величины соответствуют значениям молярного поглощения пластификатора λ от 2.0 (для G2) до 16.6 (для ЕС). На основании приведенных выше литературных данных [29–43] можно заключить, что во всех случаях значения λ выше, чем числа сольватации лития в соответствующих растворителях. Таким образом, имеет место некоторая избыточная по отношению к сольватации Li^+ сорбция растворителя мембраной Нафион- Li^+ ; это дает основания предполагать, что поглощенного растворителя достаточно для формирования каналов проводимости в структуре пленки.

Самое высокое значение W отвечает насыщению Нафион- Li^+ этиленкарбонатом при 40°C, тогда как насыщение другими растворителями производилось при 30°C. Повышенная температура смешения была использована из-за невоспроизводимости значений W , полученных при насыщении мембраны переохлажденным ЕС при 30°C (температура плавления ЕС составляет 36.4°C, см. табл. 1). Ионная проводимость образцов I–3 (рис. 3) коррелирует со степенью набухания: если для мембраны Нафион- Li^+ /ЕС (образец 2) она достигает значений порядка 10^{-4} См см $^{-1}$, то для Нафион- Li^+ /SL (образец 1) значения σ заметно ниже, а для Нафион- Li^+ /G2 (образец 3) они не превышают 10^{-5} См см $^{-1}$. Однако, несмотря на достаточно высокие транспортные характеристики, мембраны Нафион- Li^+ /ЕС не представляют большого практического интереса из-за очень узкого рабочего интервала температур (выше +10°C). (За рабочий принимали такой интервал температур, в котором проводимость исследуемого образца составляла $\geq 1 \times 10^{-5}$ См см $^{-1}$). Он несколько шире у Нафион- Li^+ /SL (до –10°C), однако проводимость такого электролита заметно ниже (рис. 3). Значения энергии активации для мембран, пластифицированных ЕС, SL и G2, составляют 21.3, 33.2 и 46.3 кДж моль $^{-1}$ соответственно. Таким образом, использование индивидуальных растворителей ЕС, SL и G2 в качестве пластификаторов для Нафион- Li^+ не позволяет получить электролиты с высокой проводимостью в широком интервале температур.

Применение бинарных смесей ЕС/G2 для насыщения мембран Нафион- Li^+ заметно улучшает их транспортные характеристики (рис. 4). При положительных температурах проводимость образцов 5–7 оказалась даже выше, чем у мембра-

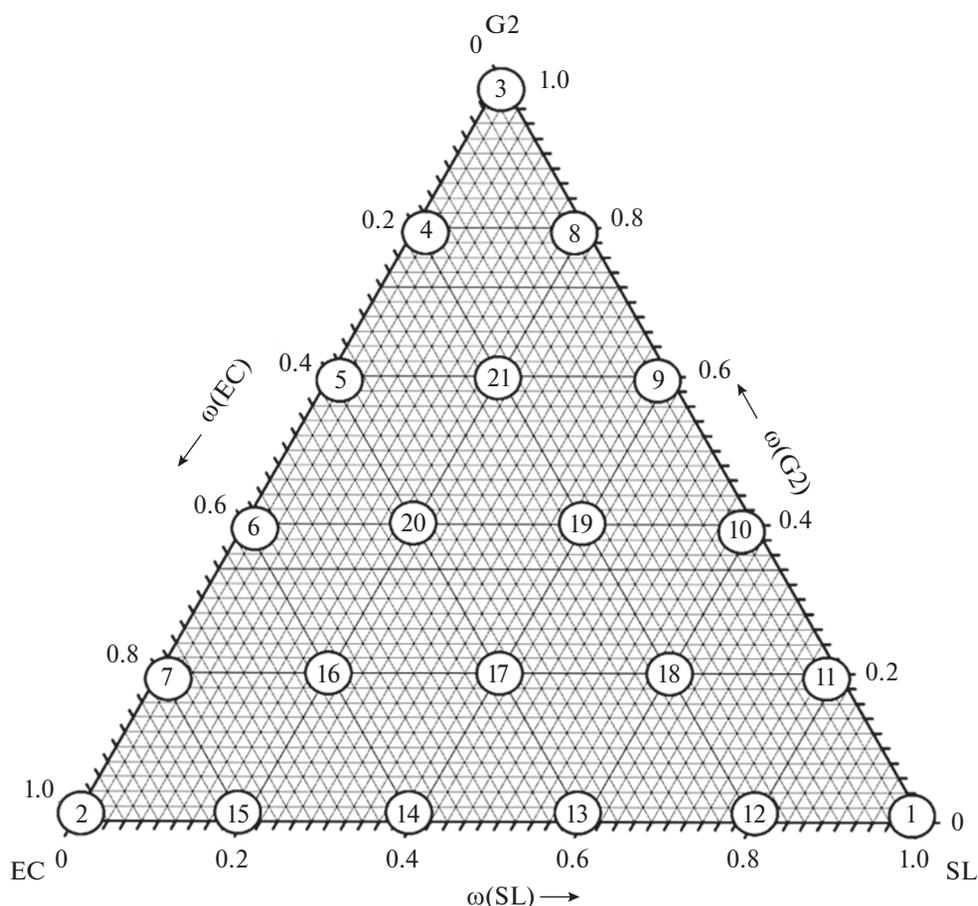


Рис. 2. Выбранные составы пластификаторов системы SL–EC–G2 в координатах треугольника Гиббса (номера в кружочках – нумерация исследуемых образцов в соответствии с табл. 2).

ны, пластифицированной индивидуальным EC (образец 2), при близких значениях E_a , хотя степень набухания мембраны в смесях EC/G2 намного меньше, чем в EC (табл. 2). В отрицательной области температур смеси EC/G2, за исключением состава 0.8/0.2 (образец 5), также оказались более эффективны, чем индивидуальные компоненты (рис. 4 и табл. 2). В целом, наилучшие транспортные свойства и самый широкий интервал рабочих температур (от -20 до $+70^\circ\text{C}$) продемонстрировал образец 4, пластифицированный смесью EC/G2 с наименьшим содержанием EC (0.2/0.8). Как видно из рис. 4, на температурной зависимости проводимости этого образца наблюдается излом в области 0°C , тогда как кривые для всех остальных смесей имеют разрывы при $-20\dots+20^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Степень набухания мембран Нафион- Li^+ в бинарной смеси EC/SL слабо зависит от соотношения компонентов и укладывается в узкий интервал 65–75 мас. %. Температурные зависимости проводимости этих образцов приведены на рис. 5; все они имеют аррениусовский характер. Энергии активации проводимости мембран, на-

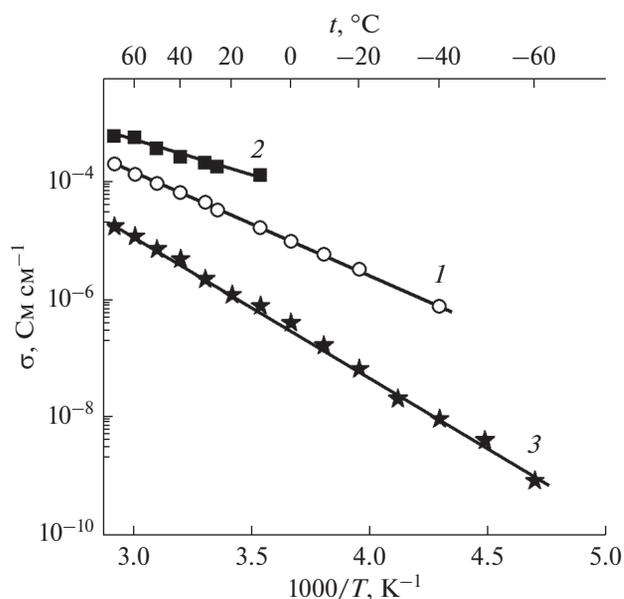


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных индивидуальными растворителями: 1 – SL; 2 – EC; 3 – G2 (в соответствии с нумерацией образцов на рис. 2 и в табл. 2).

Таблица 2. Характеристика исследуемых образцов пластифицированной мембраны Нафион

№ образца	Состав пластификатора (масс. доли)	$W^{30^\circ\text{C}}$, мас. %	$\lambda^{30^\circ\text{C}}$	$\sigma^{30^\circ\text{C}}$, См см ⁻¹	$\sigma^{-40^\circ\text{C}}$, См см ⁻¹	Рабочий интервал температур*, °C
Индивидуальные растворители						
1	SL	82.2	7.6	4.1×10^{-5}	7.2×10^{-7}	-10...+80
2	EC	132.5*	16.6**	1.9×10^{-4}	—	+10...+70
3	G2	24.1	2.0	2.1×10^{-6}	9.0×10^{-9}	+60...+70
Смеси EC/G2						
4	0.2/0.8	40.8	3.6	1.2×10^{-4}	4.3×10^{-6}	-20...+70
5	0.4/0.6	57.7	5.5	2.0×10^{-4}	1.1×10^{-9}	-10...+70
6	0.6/0.4	66.0	6.9	2.6×10^{-4}	4.7×10^{-8}	+10...+70
7	0.8/0.2	77.1	8.8	4.7×10^{-4}	5.9×10^{-7}	0...+70
Смеси SL/G2						
8	0.2/0.8	30.4	2.6	6.0×10^{-6}	7.4×10^{-8}	+40...+70
9	0.4/0.6	29.5	2.5	1.4×10^{-5}	2.1×10^{-7}	+30...+70
10	0.6/0.4	41.9	3.7	2.6×10^{-5}	4.1×10^{-7}	0...+70
11	0.8/0.2	41.2	3.7	2.4×10^{-5}	1.7×10^{-7}	0...+70
Смеси EC/SL						
12	0.2/0.8	65.9	6.4			
13	0.4/0.6	70.5	7.3	1.1×10^{-4}	3.3×10^{-6}	-20...+80
14	0.6/0.4	71.4	7.8	1.5×10^{-4}	6.3×10^{-4}	-20 (-30)...+80
15	0.8/0.2	74.5	8.7	2.4×10^{-4}	—	+10...+80
Смеси SL/EC/G2						
16	0.2/0.6/0.2	55.8	6.0	1.71×10^{-4}	2.9×10^{-9}	0...+70
17	0.4/0.4/0.2	50.9	5.1	1.49×10^{-4}	1.3×10^{-7}	-10...+70
18	0.6/0.2/0.2	45.0	4.3	7.69×10^{-5}	8.2×10^{-7}	0...+70
19	0.4/0.2/0.4	48.1	4.5	1.09×10^{-4}	2.1×10^{-6}	-10...+70
20	0.2/0.4/0.4	57.2	5.6	1.48×10^{-4}	3.1×10^{-7}	-10...+70
21	0.2/0.2/0.6	46.5	4.2	4.78×10^{-5}	1.9×10^{-6}	-10...+70

* Отвечает проводимости $\geq 10^{-5}$ См см⁻¹.

** Насыщение при 40°C.

сыщенных бинарными смесями EC/SL, закономерно растут с увеличением содержания SL, укладываясь при этом в интервал значений между E_a образцов 1 и 2, пластифицированных индивидуальными EC и SL (21.3–33.2 кДж моль⁻¹). Как и в случае бинарных смесей EC/G2, один из апробированных составов пластификатора EC/SL = 0.8/0.2 (образец 15) позволил получить мембрану с проводимостью выше, чем у образца 2, пластифицированного индивидуальным EC. Однако этот эффект наблюдался только в области положительных температур. Чуть более низкую проводимость продемонстрировал образец 14 (EC/SL = 0.6/0.4) с довольно широким рабочим интервалом температур -20 (-30)...+80°C.

Наименьшие значения степени набухания (30–42 мас. %, табл. 2) и самая низкая проводимость были получены при использовании в качестве пластификаторов смесей SL/G2 (рис. 6). Как видно из рисунка, все кривые температурных зависимостей проводимости для мембран, пластифицированных такими бинарными смесями, лежат между кривыми для индивидуальных SL и G2. Если для образца 8 зависимость прямолинейная, то для образцов 9 и 10 с более высоким содержанием SL на кривых появляется небольшой излом в области 0...-10°C, а для образца 11 наблюдается разрыв при -20...-30°C (рис. 6). Все электролиты этой серии характеризуются низкими значениями проводимости и очень узкими ра-

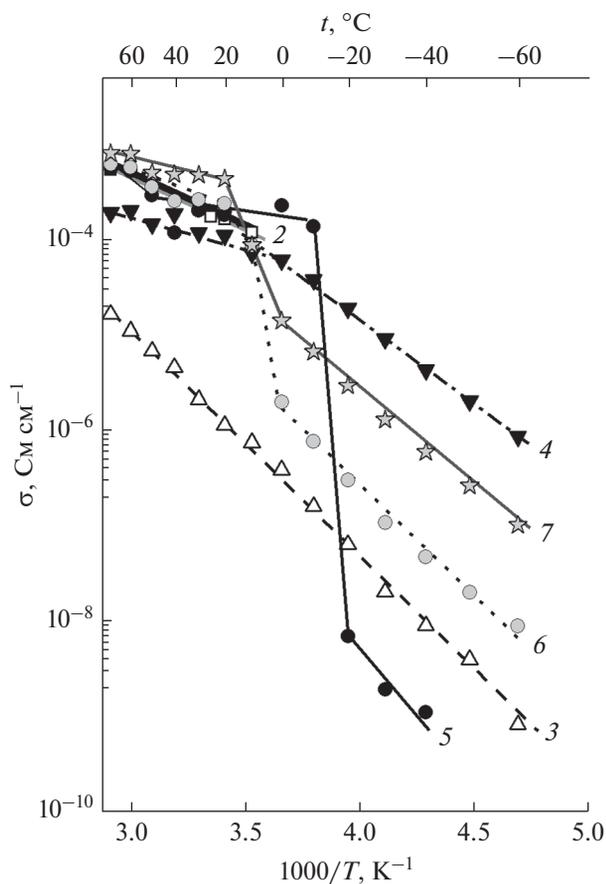


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных ЕС (2), G2 (3) и их бинарными смесями различного состава: ЕС/G2 = 0.2/0.8 (4), ЕС/G2 = 0.4/0.6 (5), ЕС/G2 = 0.6/0.4 (6), ЕС/G2 = 0.8/0.2 (7) (нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 2 и на рис. 2).

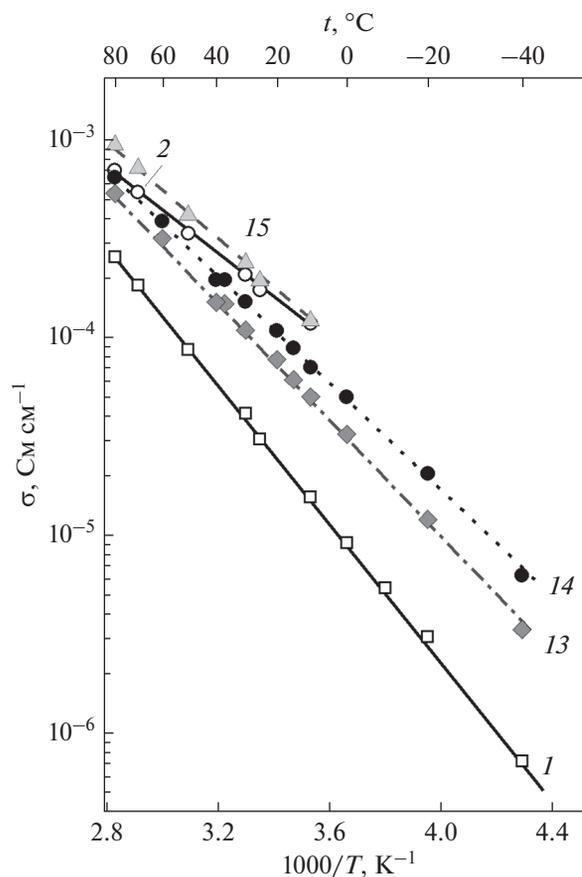


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных SL (1), EC (2) и их бинарными смесями различного состава: ЕС/SL = 0.4/0.6 (13), ЕС/SL = 0.6/0.4 (14), ЕС/SL = 0.8/0.2 (15) (нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 2 и на рис. 2).

бочими интервалами температур, поэтому не представляют практического интереса.

Изотермы проводимости при 30°C для мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных бинарными смесями растворителей, приведены на рис. 7. Можно видеть, что смеси, содержащие ЕС, обеспечивают более высокие значения проводимости. Максимальные значения достигаются при добавлении к ЕС небольших количеств соразвителя (G2 или SL), однако такие образцы обладают высокой проводимостью только при положительных температурах.

В трехкомпонентных смесях растворителей степень набухания несколько меньше, чем в оптимальных бинарных смесях ЕС/SL и ЕС/G2, и варьируется в узком интервале 45–57 мас. % (табл. 2). Тем не менее тройные составы SL/ЕС/G2, за исключением самого обогащенного G2 0.2/0.2/0.6 (образец 21), дают мембраны с достаточно высокими транспортными характеристиками в области положительных температур

(рис. 8). Энергия активации проводимости в этих условиях составляет всего $\sim 10\text{--}20$ кДж моль $^{-1}$, что существенно ниже величин для мембран, пластифицированных индивидуальными компонентами ($\sim 20\text{--}46$ кДж моль $^{-1}$). По-видимому, это обусловлено отмеченной в работе [43] преимущественной сольватацией катионов лития полидентатными молекулами G2 с образованием более компактной сольватной оболочки, состоящей только из одной молекулы этого растворителя, “обернутой” вокруг Li^+ . Вероятно, такая конфигурация существенно облегчает перенос сольватированных катионов Li^+ в структуре мембраны Нафион- Li^+ . Однако рабочая область температур для образцов 16–21 не простирается ниже -10°C , а температурные зависимости проводимости имеют сложную форму (за исключением образцов 19 и 20, для которых они прямолинейны, с небольшим изломом вблизи 0°C). Среди этой серии оптимальными транспортными свойствами в широком температурном интервале —

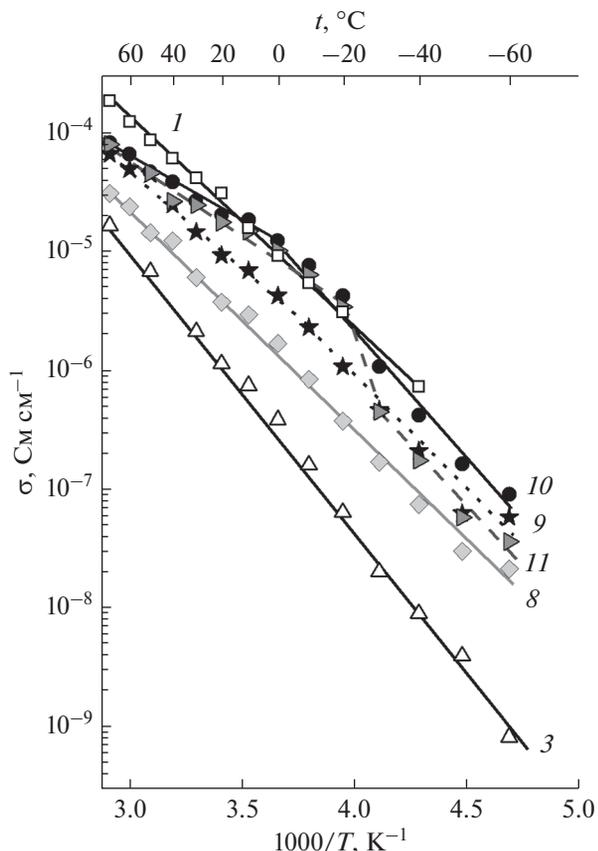


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных SL (1), G2 (3) и их бинарными смесями различного состава: SL/G2 = 0.2/0.8 (8), SL/G2 = 0.4/0.6 (9), SL/G2 = 0.6/0.4 (10), SL/G2 = 0.8/0.2 (11) (нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 2 и на рис. 2).

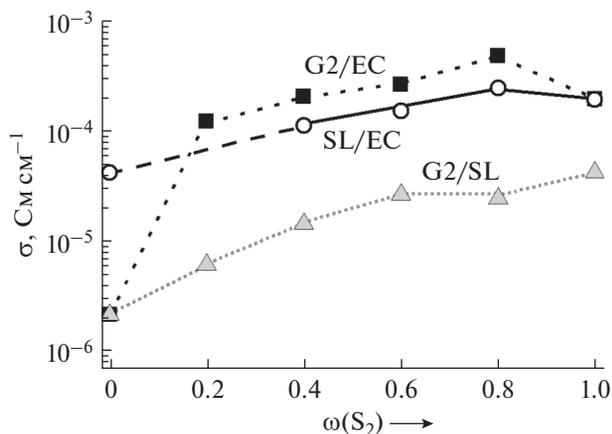


Рис. 7. Изотермы ионной проводимости при 30°C для мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных бинарными смесями растворителей S_1/S_2 , где S_1 и S_2 – EC, SL и G2.

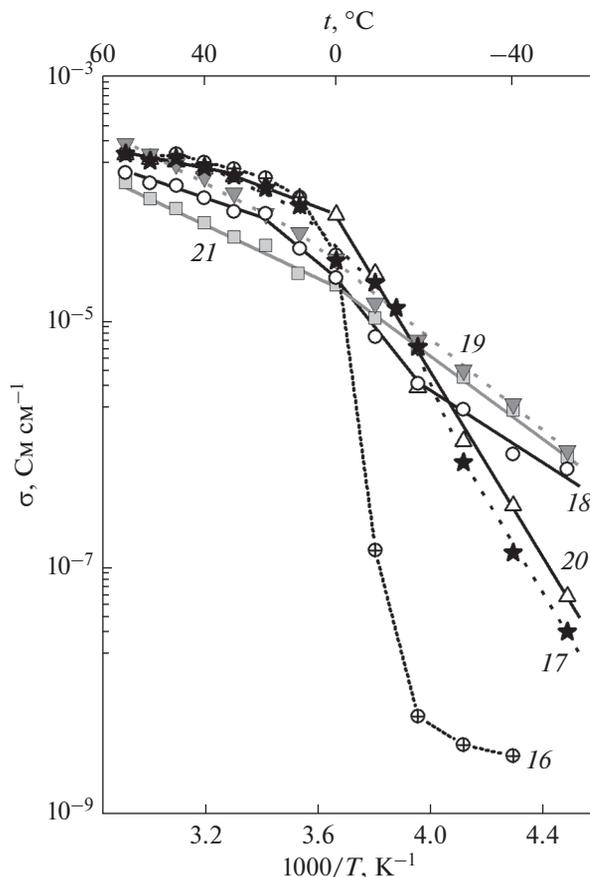


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости мембран Нафион- Li^+ , пластифицированных тройными смесями SL/EC/G2 следующих составов: 0.2/0.6/0.2 (16); 0.4/0.4/0.2 (17); 0.6/0.2/0.2 (18); 0.4/0.2/0.4 (19); 0.2/0.4/0.4 (20); 0.2/0.2/0.6 (21) (нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 2 и на рис. 2).

10...+70°C обладает образец 19, насыщенный смесью состава 0.4/0.2/0.4.

Ограничения рабочих температур мембран, пластифицированных бинарными и тройными смесями высококипящих растворителей (EC, SL, G2) в низкотемпературной области вызваны, по-видимому, фазовыми переходами первого рода (разрывы на температурных зависимостях проводимости) или неустановленными структурными перестройками без фазового разделения, вызывающими изменения механизмов переноса ионов (изломы на кривых). Фазовые переходы первого рода, скорее всего, связаны с выделением избыточного пластификатора из пленки при охлаждении до температуры кристаллизации. Этот процесс легко наблюдать для мембран Нафион- Li^+ , насыщенных EC, уже при температуре вблизи комнатной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди изученных растворителей наилучшими пластификаторами для мембраны Нафион в форме литиевой соли оказались бинарные смеси ЕС/G2 с отношением компонентов 0.2/0.8 и ЕС/SL с отношением компонентов 0.6/0.4; они позволили получить полимерные электролиты с рабочим интервалом температур от -20 до $+70$ ($+80$) $^{\circ}\text{C}$. Трехкомпонентные пластификаторы состава SL/ЕС/G2 значительно снижают энергию активации проводимости в области положительно высоких температур и обеспечивают достаточно высокие значения проводимости в этих условиях, однако хорошие транспортные свойства у таких мембран сохраняются только до -10°C .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 18-19-00014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, H., Li, C., Piszcz, M., Coxa, E., Rojo, T., Rodriguez-Martinez, L.M., Armand, M., and Zhou, Z., Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, p. 797.
2. Воропаева, Д.Ю., Новикова, С.А., Ярославцев, А.Б. Полимерные электролиты для металл-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132. [Voropaeva, D.Y., Novikova, S.A., and Yaroslavtsev, A.B., Polymer electrolytes for metal-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89. Iss. 10, p. 1132.]
3. Kusoglu, A. and Weber, A.Z., New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 987.
4. Doyle, M., Lewittes, M.E., Roelofs, M.G., Perusich, S.A., and Lowrey, R.E., Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and non-aqueous solvent properties, *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 184, p. 257.
5. Sachan, S., Ray, C.A., and Perusich, S.A., Lithium ion transport through nonaqueous perfluoroionomeric membranes, *Polym. Eng. Sci.*, 2002, vol. 42, p. 1469.
6. Sanginov, E.A., Kayumov, R.R., Shmygleva, L.V., Lesnichaya, V.A., Karelin, A.I., and Dobrovolsky, Yu.A., Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 300, p. 26.
7. Сангинов, Е.А., Евщик, Е.Ю., Каюмов, Р.Р., Добровольский, Ю.А. Литий-ионная проводимость мембраны Нафион, набухшей в ряде органических растворителей. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1115. [Sanginov, E.A., Evshchik, E.Yu., Kayumov, R.R., and Dobrovolskii, Yu.A., Lithium-ion conductivity of the Nafion membrane swollen in organic solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 986.]
8. Liu, Y., Cai, Z., Tan, L., and Li, L., Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9007.
9. Doyle, M., Lewittes, M.E., Roelofs, M.G., and Perusich, S.A., Ionic conductivity of nonaqueous solvent-swollen ionomer membranes based on fluorosulfonate, fluorocarboxylate, and sulfonate fixed ion groups, *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, p. 9387.
10. Su, L., Darling, R.M., Gallagher, K.G., Xie, W., Thelen, J.L., Badel, A.F., Barton, J.L., Cheng, K.J., Balsara, N.P., Moore, J.S., and Brushett, F.R., An investigation of the ionic conductivity and species crossover of lithiated Nafion 117 in nonaqueous electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A5253.
11. Voropaeva, D.Y., Novikova, S.A., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 1685.
12. Gao, J., Sun, C., Xu, L., Chen, J., Wang, C., Guo, D., and Chen, H., Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode, *J. Power Sources*, 2018, vol. 382, p. 179.
13. Gao, J., Shao, Q., and Chen, J., Lithiated Nafion-garnet ceramic composite electrolyte membrane for solid-state lithium metal battery, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 46, p. 237.
14. Liang, H.-Y., Qiu, X.-P., Zhang, S.-C., Zhu, W.-T., and Chen, L.-Q., Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, p. 1211.
15. Cai, Z., Liu, Y., Liu, S., Li, L., and Zhang, Y., High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 5690.
16. Navarrini, W., Scrosati, B., Panero, S., Ghielmi, A., Sanguineti, A., and Geniram, G., Lithiated short side chain perfluorinated sulfonic ionomeric membranes: Water content and conductivity, *J. Power Sources*, 2008, vol. 178, p. 783.
17. Doyle, M., Fuller, T.F., and Newman, J., The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, p. 2073.
18. Voropaeva, D.Y., Novikova, S.A., Xu, T., and Yaroslavtsev, A.B., Polymer electrolytes for LIBs based on perfluorinated sulfocationic Nepem-117 membrane and aprotic solvents, *J. Phys. Chem. B*, 2019, vol. 123, p. 10217.
19. Henderson, W.A., Brooks, N.R., Brennessel, W.W., and Young, V.G., Jr., LiClO_4 electrolyte solvate structures, *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, p. 225.
20. Kayumov, R.R., Sanginov, E.A., Shmygleva, L.V., Radaeva, A.P., Karelin, A.I., Zyubin, A.S., Zyubina, T.S., Anokhin, D.V., Ivanov, D.A., and Dobrovolsky, Yu.A., Ammonium form of Nafion plasticized by dimethyl sulfoxide, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. F3216.
21. Гордон, А., Форд, Р. *Спутник химика*, М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon, A.J. and Ford, R.A., *The Chem-*

- ist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, N.Y.: Wiley, 1972. 537 p.]
22. Hess, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., and Wachtler, M., Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A3084.
 23. Watanabe, Y., Kinoshita, S.-I., Wada, S., Hoshino, K., Morimoto, H., and Tobishima S.-I., Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone-ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells, *J. Power Sources*, 2008, vol. 179, p. 770.
 24. Maca, J., Frk, M., and Sedlarikova, M., Properties of electrolytes for Li-ion batteries with higher fire safety, *Renewable Energy Power. Qual. J.*, 2013, vol. 1, no. 11, p. 218.
 25. Демахин, А.Г., Овсянников, В.М., Пономаренко, С.М. *Электrolитные системы литиевых ХИТ*, Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с. [Demakhin, A.G., Ovsyannikov, V.M., and Ponomarenko, S.M., *Electrolyte systems of lithium chemical power sources* (in Russian), Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 1993. 220 p.]
 26. Huang, Y., Zhao, L., Li, L., Xie, M., Wu, F., and Chen, R., Electrolytes and electrolyte/electrode interfaces in sodium-ion batteries: from scientific research to practical application, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1808393.
 27. Johnson, P.H., *The properties of ethylene carbonate and its use in electrochemical applications: A Literature Review*, Lawrence Berkeley Lab., CA (USA), 1985. 126 p.
 28. Tang, S. and Zhao, H., Glymes as versatile solvents for chemical reactions and processes: from the laboratory to industry, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 11251.
 29. Bogle, X., Vazquez, R., Greenbaum, S., Cresce, A.V.W., and Xu, K., Understanding Li⁺-solvent interaction in nonaqueous carbonate electrolytes with ¹⁷O-NMR, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 1664.
 30. Allen, J.L., Borodin, O., Seo, D.M., and Henderson, W.A., Combined quantum chemical/Raman spectroscopic analyses of Li⁺ cation solvation: Cyclic carbonate solvents – Ethylene carbonate and propylene carbonate, *J. Power Sources*, 2014, vol. 267, p. 821.
 31. Allen, J.L., Seo, D.M., Ly, Q.D., Boyle, P.D., and Henderson, W.A., Solvent-LiBF₄ phase diagrams, ionic association and solubility – cyclic carbonates and lactones, *ECS Trans.*, 2012, vol. 41, p. 41.
 32. Seo, D.M., Afroz, T., Ly, Q., O'Connell, M., Boyle, P.D., and Henderson, W.A., A “looking glass” into electrolyte properties: cyclic carbonate and ester-LiClO₄ mixtures, *ECS Trans.*, 2012, vol. 41, p. 11.
 33. Hyodo, S. and Okabayashi, K., Raman intensity study of local structure in non-aqueous electrolyte solutions. – I. Cation-solvent interaction in LiClO₄ – ethylene carbonate, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, p. 1551.
 34. Masia, M., Probst, M., and Rey, R., Ethylene carbonate–Li⁺: A theoretical study of structural and vibrational properties in gas and liquid phases, *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, p. 2016.
 35. Xuan, X., Wang, J., Lu, J., Pei, N., and Mo, Y., Ion solvation and association in LiClO₄/sulfolane solution: vibrational spectroscopic and molecular orbital study, *Spectrochim. Acta A*, 2001, vol. 57, p. 1555.
 36. Alvarado, J., Schroeder, M.A., Zhang, M., Borodin, O., Gobrogge, E., Olguin, M., Ding, M.S., Gobet, M., Greenbaum, S., and Xu, K., A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries, *Mater. Today*, 2018, vol. 21, p. 341.
 37. Watanabe, M., Thomas, M.L., Zhang, S., Ueno, K., Yasuda, T., and Dokko, K., Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 7190.
 38. Rhodes, C.P. and Frech, R., Local structures in crystalline and amorphous phases of diglyme–LiCF₃SO₃ and poly(ethylene oxide)–LiCF₃SO₃ systems: Implications for the mechanism of ionic transport, *Macromolecules*, 2001, vol. 34, p. 2660.
 39. Huang, W. and Frech, R. Dependence of ionic association on polymer chain length in poly(ethylene oxide)-lithium triflate complexes, *Polymer*, 1994, vol. 35(2), p. 235.
 40. Peng, J., Carbone, L., Gobet, M., Hassoun, J., Devanny, M., and Greenbaum, S., Natural abundance oxygen-17 NMR investigation of lithium ion solvation in glyme-based electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 213, p. 606.
 41. Ueno, K., Tatara, R., Tsuzuki, S., Saito, S., Doi, H., Yoshida, K., Mandai, T., Matsugami, M., Umebayashi, Y., Dokko, K., and Watanabe, M., Li⁺ solvation in glyme–Li salt solvate ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 8248.
 42. Morales, D., Ruther, R.E., Nanda, J., and Greenbaum, S., Ion transport and association study of glyme-based electrolytes with lithium and sodium salts, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 304, p. 239.
 43. Huang, W., Frech, R., Johansson, P., and Lindgren, J., Cation-polymer interaction and ionic association in diglyme–LiCF₃SO₃ and diglyme–propylene carbonate–LiCF₃SO₃ complexes, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 2147.