

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 57, номер 2, 2021

---

---

Влияние тонких функциональных слоев электродов на характеристики среднетемпературного твердооксидного топливного элемента <i>А. В. Шипилова, А. А. Соловьев, Е. А. Смолянский, С. В. Работкин, И. В. Ионов</i>	67
Ионная подвижность и проводимость в соединении $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ <i>В. Я. Кавун, Т. Ф. Антохина, Н. Н. Савченко, М. М. Полянцев, А. Б. Подгорбунский</i>	75
Инжекция и экстракция атомарного водорода на сплавах систем Cu–Pd и Ag–Pd в щелочной среде <i>Н. Б. Морозова, Н. Д. Родина, А. В. Введенский</i>	88
Электрохимические характеристики модифицированной гетерогенной биполярной мембраны и электромембранного процесса рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия и борной кислоты <i>Н. В. Ковалев, Т. В. Карпенко, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий</i>	96
Электрохимическое генерирование пиразолил-пиридинных <i>N</i> -гетероциклических карбеновых комплексов никеля <i>З. Н. Гафуров, А. О. Кантюков, А. А. Кагилев, И. Ф. Сахапов, Л. Лукони, А. Россин, Д. Джамбастиани, В. М. Бабаев, Д. Р. Исламов, К. С. Усачев, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров</i>	110
Квантово-химическое изучение адсорбции ионов $\text{Pb}^{2+}$ на Au(111) в щелочной среде <i>Н. А. Рогожников</i>	119

---

---



УДК 544.6.076.2

## ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2021 г. А. В. Шпилова<sup>а</sup>, А. А. Соловьев<sup>а, б, \*</sup>, Е. А. Смолянский<sup>б</sup>,  
С. В. Работкин<sup>а</sup>, И. В. Ионов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*e-mail: andrewsol@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 11.06.2020 г.

Тонкопленочная многослойная структура мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента, включающая в себя NiO/ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> анодный и La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub> катодный функциональные слои, а также двухслойный ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> электролит, была сформирована методом магнетронного распыления на несущем NiO/ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аноде. Было изучено влияние функциональных слоев электродов, вводимых в структуру твердооксидного топливного элемента, на его производительность. Вольт-амперные характеристики многослойных топливных элементов были исследованы в диапазоне температур 800–600°C. Показано, что введение в структуру мембранно-электродного блока тонкого (толщиной 600 нм) катодного функционального слоя позволяет существенно повысить эффективность топливного элемента за счет снижения поляризационных потерь на электродах. Максимальная плотность мощности топливного элемента с катодным функциональным слоем составила 2290 и 500 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 и 600°C соответственно. Формирование и анодного, и катодного функциональных слоев нежелательно, так как приводит к диффузионным ограничениям на аноде.

*Ключевые слова:* магнетронное распыление, твердооксидный топливный элемент, мембранно-электродный блок, тонкопленочный электролит, электрод, вольт-амперные характеристики

DOI: 10.31857/S0424857021020031

### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения долговечности и надежности таких устройств, как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), необходимо снижать их рабочую температуру при сохранении приемлемого уровня электрических характеристик. Для этой цели широко используется подход, основанный на снижении толщины электролита [1–3]. В этом направлении исследований наиболее популярна конструкция ТОТЭ с несущим анодом, которая позволяет формировать слои электролита в виде тонких пленок толщиной менее 10 мкм. Очевидным преимуществом формирования мембранно-электродного блока (МЭБ) ТОТЭ в виде тонкопленочной структуры является снижение омических потерь и, как результат, повышение эффективности устройства. Снижение рабочей температуры, в свою очередь, позволяет расширить список используемых для изготовления ТОТЭ

материалов, снизить скорость их деградации, увеличить срок службы топливного элемента.

Однако снижение рабочей температуры влечет за собой ряд проблем. Одна из них связана с замедлением скорости протекания электрохимических реакций на электродах. Наиболее заметно это отражается на скорости реакции восстановления кислорода на катоде вследствие высокой энергии активации данного процесса. Поэтому очевидно, что необходимо повышать эффективность электродов с целью уменьшения их поляризационного сопротивления и улучшения характеристик ТОТЭ.

Повышение эффективности электродов может быть достигнуто за счет использования материалов, обладающих большей каталитической активностью в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода [4–7], а также путем управления микроструктурой электродных слоев. Кроме наноструктурирования электрода [8, 9]

эффективным является формирование многослойной (двух- или трехслойной) структуры электрода [10, 11]. Двухслойный электрод состоит из основного крупнопористого слоя, обеспечивающего свободную диффузию газа в рабочую зону, токосъем и удаление продуктов реакции из электрода, и мелкопористого, чаще наноструктурированного, функционального слоя. Последний отвечает за эффективность протекания электрохимических реакций.

Формирование анодного функционального слоя (АФС), примыкающего к электролиту, осуществляют с целью увеличения площади трехфазной границы и уменьшения активационной поляризации на аноде [10]. Такой слой также сглаживает поверхность анода, что облегчает формирование на нем тонкопленочного электролита. К. Chen с соавторами [12] показали, что нанесение АФС толщиной 5 мкм методом центрифугирования из суспензии (slurry spin coating method) позволило уменьшить размеры крупных пор на поверхности исходного анода (первоначальный размер пор до 20 мкм), и привело к формированию более мелкопористой поверхностной структуры анода. Это создало условия для последующего формирования газонепроницаемого слоя электролита меньшей толщины. В работе отмечается, что удалось снизить толщину электролита с 14 (для анода без функционального слоя) до 8 мкм. Вместе с тем авторами [12] показано, что толщина АФС оказывает существенное влияние на характеристики ТОТЭ. При этом существует оптимальная толщина, при которой характеристики ТОТЭ максимальны. Толщина меньше оптимальной не обеспечивает формирование газонепроницаемого электролита, а увеличение толщины АФС приводит к росту диффузионных ограничений на аноде. Очевидно, что оптимальная толщина АФС для каждого конкретного случая будет определяться структурой несущего анода и зависеть от метода формирования АФС.

В нашей предыдущей работе [13] нанопористый анодный  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  функциональный слой наносился на несущие  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ -аноды методом реактивного магнетронного распыления. Так же как и в [12] было показано, что такой нанопористый анодный слой в структуре МЭБ выступает в роли выравнивающего переходного слоя между крупнопористым анодом и электролитом. Увеличение максимальной плотности мощности ТОТЭ с АФС толщиной 3 мкм,  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) электролитом толщиной 5 мкм и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{CeO}_2:\text{Gd}_2\text{O}_3$  (LSCF/GDC) катодом составило 15–25% в диапазоне рабочих температур 500–800°C. Близкое по величине увеличение мощности (около 15%) было получено в [12] при оптимальной толщине АФС 5 мкм.

Для повышения эффективности катода ТОТЭ осуществляют нанесение тонкого наноразмерного катодного функционального слоя (КФС) на поверхность основного катода ТОТЭ [14], либо формируют тонкий слой из катодного материала на границе между катодом и электролитом [11, 15, 16].

Как показали Н.Н. Choi и др. [14], модифицирование поверхности LSCF-анода путем осаждения на него  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC) слоя толщиной всего 1 нм позволяет увеличить плотность мощности ТОТЭ в 1.3 раза. Оптимизация толщины LSC-слоя привела к увеличению плотности мощности в 1.8 раз по сравнению с исходной. Ухудшение характеристик ТОТЭ с увеличением толщины этого слоя больше оптимальной (8 нм) авторы связывают с ростом сопротивления переносу заряда в объеме данного слоя.

Введение в структуру топливной ячейки тонкого (150–200 нм) LSCF функционального слоя между электролитом и катодом также приводит к повышению эффективности катода [11]. При этом электрохимические характеристики катода зависят от микроструктуры КФС. Формирование мезопористой наноразмерной структуры КФС позволяет снизить поляризационное сопротивление на границе раздела электролит/катод на 40%. Увеличение плотности мощности с 390 до 812 мВт/см<sup>2</sup> при 700°C было достигнуто в результате нанесения нанокompозитного LSC слоя толщиной 2 мкм между GDC-электролитом и LSC-катодом [15]. В нашей предыдущей работе [17] формирование функционального слоя LSC толщиной 600 нм на границе раздела электролит/катод привело к росту плотности мощности на 40 и 60% при 750 и 800°C соответственно. Кроме того, результаты, полученные N. Hildenbrand и др. [18], показывают, что введение в структуру МЭБ такого функционального слоя не только повышает эффективность катода, но и улучшает адгезию между электролитом и катодом. Это повышает механическую прочность топливной ячейки в целом.

Для формирования многослойной структуры МЭБ ТОТЭ используются такие методы, как золь-гель [9], импульсное лазерное осаждение [15], метод электрораспыления прекурсоров раствора [16], атомно-слоевое осаждение [14], магнетронное распыление [17] и другие. В [19] авторы использовали магнетронное распыление для формирования наноструктурного  $\text{NiO}/\text{YSZ}$ -анода толщиной 1.5 мкм и двухслойного  $\text{YSZ}/\text{GDC}$ -электролита с соответствующими толщинами слоев 600 и 150 нм, а также импульсное лазерное осаждение катодного слоя LSC. Напряжение разомкнутой цепи ТОТЭ составило 1.1 В, а максимальная плотность мощности при площади катода 16 см<sup>2</sup> равнялась 1.2 Вт/см<sup>2</sup> при 600°C. Эти результаты демонстрируют эффективность при-

менения методов физического газофазного осаждения для изготовления ТОТЭ. Однако авторы указанной работы формулируют ряд проблем, требующих дополнительной проработки: осаждение покрытий сложного состава, в частности катодных материалов, необходимость увеличения скорости осаждения и улучшения адгезии слоев.

Таким образом, многочисленные исследования показали, что введение в структуру ТОТЭ тонких функциональных слоев анода или катода приводит к улучшению характеристик топливного элемента. Целью данной работы было выяснить, как изменятся характеристики ТОТЭ на несущем NiO/YSZ-аноде с двухслойным YSZ/GDC-электролитом, в структуру которого добавлены как функциональный (NiO/YSZ) анодный, так и функциональный (LSC) катодный слой, сформированные методом магнетронного распыления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для формирования тонкопленочной структуры МЭБ были использованы коммерческие NiO/YSZ-аноды (SOFCMAN, Китай) размером  $100 \times 100$  мм и толщиной 0.4 мм, из которых вырезались образцы диаметром 20 мм. На рис. 1 показана микроструктура поперечного излома данного анода в восстановленном состоянии (снимок сделан вблизи поверхности образца). Данный снимок позволяет визуально оценить пористость и размер пор поверхностного слоя несущего электрода. Осаждение NiO/YSZ функционального слоя осуществлялось путем совместного реактивного магнетронного распыления металлических Ni- и  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$ -мишеней, располагающихся под углом  $45^\circ$  к плоскости подложкодержателя. Подложки в процессе осаждения АФС нагревались до температуры  $400^\circ\text{C}$ . Полученные образцы отжигали на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч для предотвращения агломерации Ni в пленке при ее последующем использовании в атмосфере водорода. Содержание NiO в осажденных покрытиях составляло около 60 об. %. Подробно параметры осаждения NiO/YSZ-слоя были описаны в [13].

Последующее последовательное осаждение YSZ- и GDC-слоев электролита с соответствующими толщинами 4 и 2 мкм проводилось в реактивном режиме магнетронного распыления  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$ - и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$ -мишеней на подложки, нагретые до температуры  $400^\circ\text{C}$ . Режимы осаждения слоев двухслойного YSZ/GDC-электролита описаны в работе [3].

Формирование LSC функционального слоя осуществлялось в режиме импульсного магнетронного распыления  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ -мишени (Nova Fabrica Ltd., Литва) диаметром 72 мм и толщиной 3 мм в атмосфере аргона. Распыляемая

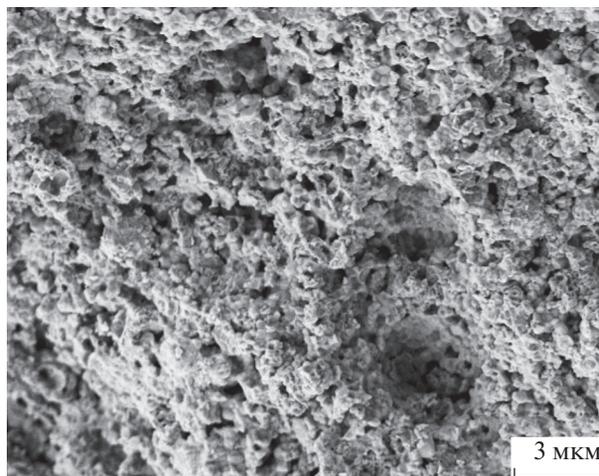
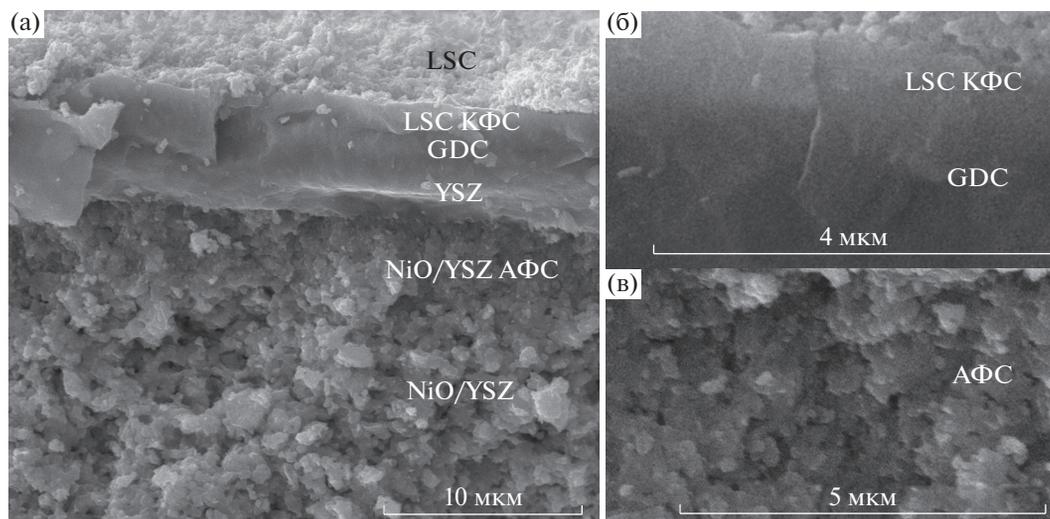


Рис. 1. Микроструктура поперечного излома несущего NiO/YSZ-анода.

мишень располагалась под углом  $75^\circ$ – $80^\circ$  к подложке. Мощность разряда составляла 200 Вт, расстояние между подложкой и магнетроном – 50 мм [17].

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) было изготовлено пять серий образцов единичных ТОТЭ. Образцы серии № 1 (без функциональных слоев электродов) состояли из несущего NiO/YSZ-анода, двухслойного YSZ/GDC-электролита и контактного катодного LSC-слоя, формируемого методом трафаретной печати из LSC-пасты (CERA-FC Co, Корея). Образцы серий № 2–4 в структуре МЭБ имели осажденные методом магнетронного распыления анодный и катодный функциональные слои. При этом толщина КФС во всех образцах была одинаковой и составляла 600 нм. Эта толщина была определена как оптимальная на основе ранее полученных результатов [17]. Толщина АФС варьировалась и составляла для разных серий образцов 0.5, 2 и 4 мкм. Образцы серии № 5 имели в структуре только катодный функциональный слой LSC толщиной 600 нм. Для каждой серии ТОТЭ было изготовлено и испытано как минимум 2 образца.

Исследование электрохимических характеристик топливных элементов осуществлялось на устройстве ProboStat™ (NorECs, Норвегия), схема которого приведена в [20]. Топливный элемент нагревался до температуры  $800^\circ\text{C}$  и выдерживался 1 ч при данной температуре. В это время происходило спекание катодного слоя. После этого подавались рабочие газы (водород и воздух), происходил процесс восстановления несущего анода и АФС в течение 30–40 мин и начиналось измерение ВАХ. Исследование проводилось в диапазоне температур  $600$ – $800^\circ\text{C}$  с интервалом  $50^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Микроструктура поперечно излома топливного элемента с несущим NiO/YSZ-анодом, многослойным МЭБ, контактным LSC катодным слоем после электрохимических испытаний: (а) полная структура ТЭ, (б) и (в) увеличенные изображения КФС и АФС.

Для изучения микроструктуры поперечного излома многослойной тонкопленочной структуры МЭБ и построения карты распределения элементов по сечению образца был использован сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D (FEI Company, США) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии “EDAX”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

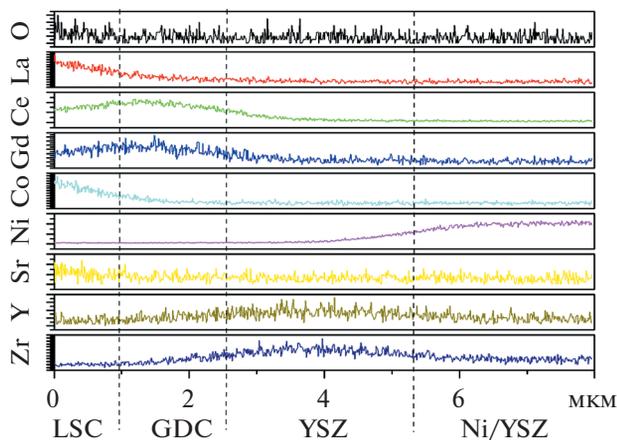
Микроструктура поперечно излома ТОТЭ с несущим NiO/YSZ-анодом, многослойным тонкопленочным МЭБ, включающим в себя NiO/YSZ АФС, YSZ/GDC-электролит и LSC КФС, а также контактным катодным LSC-слоем, представлена на рис. 2.

Из рис. 2а видно, что все слои ТЭ имеют хороший контакт друг с другом. Двухслойный электролит представляет собой плотный и однородный слой без расслаиваний. Граница между YSZ- и GDC-слоями слабо выражена. NiO/YSZ функциональный слой после восстановления в водороде приобрел нанопористую структуру с размерами пор около 100 нм. Гранулы АФС имеют хорошее сцепление как с NiO/YSZ несущим анодом, так и с YSZ-слоем. Осаждение наноструктурного NiO/YSZ-слоя на границе раздела анод/электролит должно привести к формированию более развитой трехфазной границы анод/электролит/топливо, поскольку размер пор и гранул у АФС значительно меньше, чем несущего анода (рис. 1в). Хорошая адгезия была получена также между LSC функциональным слоем и GDC-слоем электролита. Как видно из рис. 2б, граница между ними практически неразличима, что должно облегчать диффузию ионов кислоро-

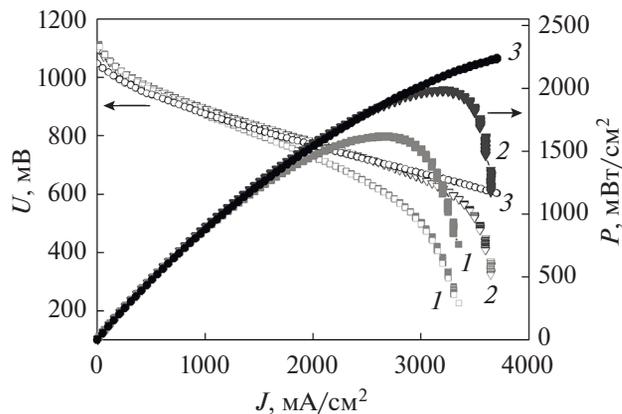
да через эти слои. Растрескивания или отслоения слоев друг от друга также не наблюдалось. LSC функциональный слой является достаточно плотным, что вполне допустимо вследствие его смешанной ионно-электронной проводимости. В работах [21–23] было показано, что даже плотные катоды, обладающие смешанной ионно-электронной проводимостью, могут обладать низким поляризационным сопротивлением.

В качестве дополнительной информации для исследуемых образцов с использованием метода энергодисперсионного анализа были получены карты распределения элементов по сечению многослойной структуры ТЭ. Результаты, представленные на рис. 3, вполне реалистично отображают распределение элементов по слоям МЭБ.

Для того чтобы выяснить влияние функциональных слоев электродов на характеристики ТОТЭ, были измерены ВАХ ТЭ с различной структурой. Результаты измерения плотности мощности ТЭ представлены в табл. 1. Видно, что введение в структуру МЭБ наноструктурных функциональных слоев электродов в некоторых случаях привело к улучшению производительности ТЭ. Наибольшие значения плотности мощности были получены для ТЭ № 2 (с АФС и КФС толщиной 500 и 600 нм, соответственно) и № 5 (с КФС толщиной 600 нм, соответственно). Максимальная плотность мощности ТЭ № 2 при температуре 800 и 600°C составила 1990 и 430 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Максимальная плотность мощности ТЭ № 5 равнялась 2290 и 500 мВт/см<sup>2</sup> при тех же температурах. У топливного элемента без функциональных электродных слоев плотность мощности при тех же условиях равнялась 1620 и



**Рис. 3.** Карта распределения элементов по сечению ТЭ с многослойной тонкопленочной структурой (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).



**Рис. 4.** Вольт-амперные и мощностные характеристики ТЭ № 1 (1), № 2 (2) и № 5 (3), измеренные при температуре 800°C.

300 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Таким образом, для ТЭ № 2 увеличение плотности мощности при температурах 800 и 600°C составило 23 и 43% относительно ТЭ № 1. Для ТЭ № 5 повышение мощности составило 41 и 67% в зависимости от температуры. Видно, что при меньших рабочих температурах эффект от функциональных слоев более выражен.

Из табл. 1 видно, что введение в структуру ТОТЭ двух функциональных слоев (анода и катода) приводит к меньшему увеличению плотности мощности, чем формирование одного катодного функционального слоя. Причем чем больше толщина АФС, тем меньше плотность мощности топливного элемента. С одной стороны, формирование нанопористого АФС за счет увеличения области трехфазной границы должно улучшать характеристики ТЭ. С другой стороны, такая нанопористая структура затрудняет подвод топлива в зону реакции, приводя к появлению диффузионных ограничений. При рабочей температуре 800°C скорости реакций на электродах высокие и через электролит проходит большой ток ионов. Газодиффузионное сопротивление, которое уве-

личивается на аноде после формирования функционального слоя, препятствует подводу необходимого количества топлива к трехфазной границе и ограничивает ток ТЭ. При снижении рабочей температуры до 600°C уменьшается как скорость реакции восстановления кислорода на катоде, так и проводимость электролита. Поэтому ток, протекающий через ТЭ, значительно снижается и подводимого к аноду топлива становится достаточно для протекания реакции окисления водорода. Это объясняет наибольшее увеличение плотности мощности ТЭ № 2 и № 5 по сравнению с ТЭ № 1 при низких температурах.

О наличии диффузионных потерь в ТОТЭ можно судить по форме вольт-амперных кривых. Как известно, в этом случае наблюдается быстрый спад кривой зависимости напряжения от тока в области больших токов. На рис. 4 приведены вольт-амперные и мощностные характеристики образцов ТОТЭ № 1, 2 и 5, полученные при рабочей температуре 800°C.

Из приведенных графиков видно, что диффузионные потери для ТЭ № 1 наблюдаются при плотности тока около 2.5 А/см<sup>2</sup>. У ТЭ № 2 диффу-

**Таблица 1.** Результаты испытания ТОТЭ со структурой: несущий анод – NiO/YSZ, АФС – YSZ/GDC-электролит – LSC КФС и контактный слой LSC

№ серии ТЭ	Толщина функциональных слоев NiO/YSZ и LSC, нм	Максимальная плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>					ASR, Ом см <sup>2</sup> при 800°C
		800°C	750°C	700°C	650°C	600°C	
1	0/0	1620	1320	970	600	300	0.15
2	500/600	1990	1650	1215	800	430	0.12
3	2000/600	1710	1560	1018	590	280	0.13
4	4000/600	1580	1264	870	550	261	0.15
5	0/600	2290	1920	1450	850	500	0.10

**Таблица 2.** Сравнение значений плотности мощности среднетемпературных ТОТЭ

Структура топливной ячейки: материал несущего анода электролит материал катода	Плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>					Ссылка
	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C	
Ni-YSZ YSZ (1 мкм) + GDC (200 нм) LSC	–	–	–	–	624	[25]
Ni-YSZ YSZ (200 мкм) + GDC (7 мкм) LSC/GDC	–	–	540	420	270	[26]
Ni-YSZ YSZ (10 мкм) + GDC (5–7 мкм) LSCF	1470	1120	770	420	–	[27]
Ni-YSZ YSZ (10 мкм) + GDC (1 мкм) LSCF	1000	–	850	800	–	[28]
Ni-YSZ YSZ (6.5 мкм) + GDC (250 нм) LSC/LSCF	–	–	–	–	375	[14]
Ni-YSZ YSZ (4 мкм) + GDC (2 мкм) LSC	1990	1650	1215	800	430	ТЭ № 2

зионные потери возникают при большей плотности тока (~3.25 А/см<sup>2</sup>). У ТЭ № 5 в диапазоне плотностей тока до 3.7 А/см<sup>2</sup> диффузионных ограничений не наблюдается.

Все исследуемые ТОТЭ имели напряжение разомкнутой цепи в диапазоне от 1.048 до 1.1 В при температуре 800°C, что говорит о неплохой газонепроницаемости YSZ/GDC-электролита. Из табл. 1 видно, что ТЭ №№ 2 и 5 имеют наименьшие значения эквивалентного удельного сопротивления (ASR, area specific resistance), определяемого по наклону линейной части ВАХ. Самое низкое значение ASR (0.10 Ом см<sup>2</sup>) имеет ТОТЭ, в структуре которого имеется только катодный функциональный слой (№ 5). ASR включает в себя две составляющие, омическое сопротивление  $R_s$  и поляризационное сопротивление электродов  $R_p$  [24]. Первая составляющая определяется омическим сопротивлением электролита, электродов и токосъемов.  $R_s$  сильно зависит от толщины слоев и контакта между ними. Вторая составляющая, определяется скоростью химических и электрохимических процессов на поверхности электродов, внутри электродов и на границе электрод/электролит, а также скоростью диффузии газа внутри электродов.

Снижение эквивалентного удельного сопротивления ТЭ № 5 в 1.5 раза по сравнению с ТЭ № 1 объясняется, по-видимому, увеличением площади поверхности, через которую ионы кис-

лорода внедряются в электролит. В случае пористого катода эта площадь ограничена местами контакта гранул катода с электролитом. В случае тонкопленочного плотного катода эта площадь составляет всю поверхность электролита, покрытую катодом.

Меньшие значения ASR ТЭ № 5 по сравнению с ТЭ № 2–4 можно объяснить увеличением поляризационного сопротивления анода у последних вследствие диффузионных ограничений, вызываемых наличием в структуре АФС.

Было проведено сравнение значений плотности мощности, полученных в данной работе, со значениями, представленными в литературе для среднетемпературных ТОТЭ с несущим анодом, тонкопленочным (толщиной до 10 мкм) YSZ-электролитом с барьерным слоем GDC и катодом на основе кобальтита лантана стронция (LSC или LSCF) (табл. 2). Показано, что плотность мощности ТЭ №№ 2 и 5 находятся на уровне лучших мировых достижений и большинстве случаев превосходят их.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования ТОТЭ с многослойной тонкопленочной структурой МЭБ, сформированной на несущем NiO/YSZ-аноде. Все слои МЭБ, включая NiO-YSZ функциональный анодный слой, двухслой-

ный YSZ/GDC-электролит и функциональный LSC катодный слой были сформированы методом магнетронного распыления. Для сравнения были исследованы ТЭ, в структуру которых был введен только функциональный LSC катодный слой. Показано, что последний вариант является наиболее предпочтительным, как с точки зрения генерируемой плотности мощности, так и технологичности (отсутствует этап нанесения АФС). ТЭ с КФС продемонстрировал плотность мощности 2290 и 500 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800 и 600°C, соответственно, что на 41 и 67% больше, чем у ТЭ без функциональных слоев электродов. Это объясняется снижением поляризационного сопротивления на катоде.

Показано, что введение в структуру МЭБ ТОТЭ и анодного, и катодного функционального слоев приводит к возникновению диффузионных ограничений на аноде вследствие нанопористой структуры АФС. Это повышает поляризационное сопротивление ТЭ и, тем самым, снижает положительный эффект, вызываемый катодным функциональным слоем.

Полученные результаты демонстрируют возможность формирования МЭБ ТОТЭ на пористой несущей основе методом магнетронного распыления. Это особенно актуально для изготовления низкотемпературных ТОТЭ, которые, как известно, состоят из тонкопленочных слоев как электролита, так и обоих электродов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № №17-79-30071 “Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis, D., and Gauckler, L.J., Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, p. 79.
- Huang, H., Nakamura, M., Su, P., Fasching, R., Saito, Y., and Prinz, F.B., High-Performance Ultrathin Solid Oxide Fuel Cells for Low-Temperature Operation, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 1, p. B20.
- Соловьев, А.А., Шипилова, А.В., Ковальчук, А.Н., Ионов, И.В., Работкин, С.В. Сравнение характеристик твердооксидных топливных элементов с пленочными твердыми электролитами YSZ и CGO, формируемыми методом магнетронного распыления. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 741. [Soloviev, A.A., Shipilova, A.V., Koval'chuk, A.N., Ionov, I.V., and Rabotkin, S.V., Comparison of characteristics of solid oxide fuel cells with YSZ and CGO film solid electrolytes formed using magnetron sputtering technique, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 662.]
- Qiu, L., Ichikawa, T., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Pr, Nd, Gd;  $x = 0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, Is. 1–2, p. 55.
- Samat, A.A., Somalu, M.R., Muchtar, A., Hassan, O.H., and Osman, N., LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 2016, vol. 78, Is. 2, p. 382.
- Zhao, F., Peng, R., and Xia, C., LSC-based electrode with high durability for IT-SOFCs, *Fuel Cells Bulletin*, 2008, vol. 2, p. 12.
- Ковальчук, А.Н., Кузьмин, А.В., Осинкин, Д.А., Фарленков, А.С., Соловьев, А.А., Шипилова, А.В., Ионов, И.В., Богданович, Н.М., Береснев, С.М. Единичный ТОТЭ с несущим Ni-YSZ-анодом, двухслойным пленочным YSZ/GDC-электролитом и  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -катодом. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 623. [Koval'chuk, A.N., Kuz'min, A.V., Osinkin, D.A., Farlenkov, A.S., Solov'ev, A.A., Shipilova, A.V., Ionov, I.V., Bogdanovich, N.M., and Beresnev, S.M., Single SOFC with Supporting Ni-YSZ Anode, Bilayer YSZ/GDC Film Electrolyte and  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  Cathode, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 541.]
- Sato, K., Iwata, C., Kannari, N., and Abe, H., Highly accelerated oxygen reduction reaction kinetics in colloidal-processing-derived nanostructured lanthanum strontium cobalt ferrite/gadolinium-doped ceria composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2019, vol. 414, p. 502.
- Dieterle, L., Bockstaller, P., Gerthsen, D., Hayd, J., Ivers-Tiffée, E., and Guntow, U., Microstructure of nanoscaled  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 249.
- Yamaguchi, T., Sumi, H., Hamamoto, K., Suzuki, T., Fujishiro, Y., Carter, J.D., and Barnett, S.A., Effect of nanostructured anode functional layer thickness on the solid-oxide fuel cell performance in the intermediate temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, Is. 34, p. 19731.
- Chrzan, A., Karczewski, J., Szymczewska, D., and Jansinski, P., Nanocrystalline cathode functional layer for SOFC, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 225, p. 168.
- Chen, K., Chen, X., Lü, Z., Ai, N., Huang, X., and Su, W., Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, Is. 27, p. 7825.
- Solovyev, A.A., Lebedynskiy, A.M., Shipilova, A.V., Ionov, I.V., Smolyanskiy, E.A., Lauk, A.L., and Remnev, G.E., Effect of magnetron sputtered anode functional layer on the anode-supported solid oxide fuel cell performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 30636.

14. Choi, H.J., Bae, K., Grieshammer, S., Han, G.D., Park, S.W., Kim, J.W., Jang, D.Y., Koo, J., Son, J.-W., Martin, M., and Shim, J.H., Surface Tuning of Solid Oxide Fuel Cell Cathode by Atomic Layer Deposition, *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, Is. 33, p. 1802506.
15. Yoon, J., Cho, S., Kim, J.-H., Lee, J.H., Bi, Z., Serquis, A., Zhang, X., Manthiram, A., and Wang, H., Vertically aligned nanocomposite thin films as a cathode/electrolyte interface layer for thin-film solid oxide fuel cells, *Advanced Functional Materials*, 2009, vol. 19, p. 3868.
16. Shin, S.S., Kim, J.H., Li, G., Lee, S.Y., Son, J.-W., Kim, H., and Choi, M., A highly activated and integrated nanoscale interlayer of cathodes in low-temperature solid oxide fuel cells via precursor-solution electrospray method, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, Is. 9, p. 4476.
17. Smolyanskiy, E.A., Linnik, S.A., Ionov, I.V., Shipilova, A.V., Semenov, V.A., Lauk, A.L., and Solov'yev, A.A., Magnetron sputtered LSC thin films for solid oxide fuel cell application, *IOP Conf. Series: J. Physics*, 2018, vol. 1115, no. 3, p. 032080.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032080>
18. Hildenbrand, N., Boukamp, B.A., Nammensma, P., and Blank, D.H.A., Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 12.
19. Noh, H.S., Hong, J., Kim, H., Yoon, K.J., Kim, B.-K., Lee, H.-W., Lee, J.-H., and Son, J.-W., Scale-up of thin-film deposition-based solid oxide fuel cell by sputtering, a commercially viable thin-film technology, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, Is. 7, p. F613.
20. Sochugov, N.S., Soloviev, A.A., Shipilova, A.V., and Rotshain, V.P., An ion-plasma technique for formation of anode-supported thin electrolyte films for IT-SOFC applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 36, p. 5550.
21. Chen, D., Bishop, S.R., and Tuller, H.L., Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: study of oxygen reduction reaction kinetics, *J. Electroceram.*, 2012, vol. 28, p. 62.
22. Okada, S., Miyoshi, S., and Yamaguchi, S., Rate determining step in ORR of  $\text{PrO}_x$ -based film cathodes, *ECS Trans.*, 2015, vol. 68, p. 987.
23. Nikonov, A.V., Pavzderin, N.B., Shkerin, S.N., Gyrdasova, O.I., and Lipilin, A.S., Fabrication of multilayer ceramic structure for fuel cell based on  $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$  cathode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, p. 369.
24. Singhal, S.C. and Kendall, K., *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*, Elsevier Science, 2003, p. 230–257.
25. Noh, H.S., Lee, H., Kim, B.K., Lee, H.W., Lee, J.H., and Son, J.W., Microstructural factors of electrodes affecting the performance of anode-supported thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 7169.
26. Tao, Y., Shao, J., Wang, W.G., and Wang, J., Optimization and evaluation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$  cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Fuel Cells*, 2009, vol. 09, no. 5, p. 679.
27. Mai, A., Haanappel, V.A.C., Uhlenbruck, S., Tietz, F., and Stöver, D., Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part II. Influence of the CGO interlayer, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 1341.
28. Fonseca, F.C., Uhlenbruck, S., Nedelec, R., and Buchkremer, H.P., Properties of bias-assisted sputtered gadolinia-doped ceria interlayers for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1599.

УДК 541.49:546.831:543.422.23

## ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИИ $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$

© 2021 г. В. Я. Кавун<sup>а</sup>, \*, Т. Ф. Антохина<sup>а</sup>, Н. Н. Савченко<sup>а</sup>,  
М. М. Полянцев<sup>а</sup>, А. Б. Подгорбунский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

\*e-mail: kavun@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 23.10.2019 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 11.06.2020 г.

Методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и импедансной спектроскопии исследованы ионная подвижность и проводимость в соединении  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ . Определены виды ионных движений во фторидной и аммонийной подрешетках соединения в диапазоне температур 150–450 К. В результате фазового перехода типа порядок–беспорядок выше 400 К образуется метастабильная высокотемпературная  $\beta$ -модификация с диффузией ионов в обеих подрешетках соединения. Удельная проводимость в соединении при 450 К равна  $4.5 \times 10^{-3}$  См/см.

**Ключевые слова:**  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ , проводимость, ионная подвижность, спектры ЯМР

**DOI:** 10.31857/S0424857021020043

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования физико-химических свойств новых соединений во фторидных системах с целью получения на их основе новых функциональных материалов, включая материалы с высокой ионной подвижностью, представляют несомненный интерес [1, 2]. Обладая достаточно высокой электропроводностью, такие материалы имеют хорошую перспективу практической реализации при разработке твердых электролитов (ТЭЛ), твердотельных электрохимических устройств и др. К таким соединениям относятся ионные фториды, которые образуют большой класс соединений с аномально высокой анионной проводимостью и являются удобными модельными объектами для изучения механизмов диффузии и ионного транспорта [2, 3]. Переход от жидких и полимерных систем к твердым электролитам позволяет кардинально повысить прочность материала, расширить диапазон рабочих температур и обеспечить униполярный характер проводимости. Большое число работ по изучению проводимости во фторидных системах пришлось на конец 70-х начало 90-х гг. прошлого века, когда были установлены основные факторы, определяющие характер ионной проводимости в кристаллических и аморфных фторидах [4]. Результаты таких исследований и возможные применения твердых электролитов рассмотрены, например, в монографии [1, 2] и обзорах [5–8].

Академический интерес к процессам диффузии в ионных кристаллах, которая в значительной степени может влиять на фундаментальные свойства материалов, связан с проблемой суперионных проводников. Важность исследований характера ионных движений определяется возможностью прямого разделения эффектов ротационной (вращательной) диффузии, не связанной с переносом заряда, и трансляционной диффузии ионов, ответственной за возникновение и величину ионной проводимости в соединениях и твердых растворах (ТР), образующихся во фторидных системах.

Определенный интерес в плане поиска соединений с высокой ионной подвижностью представляют фториды, содержащие ионы аммония, и, в частности, фторидоцирконаты (гафнаты), поскольку в ионном транспорте, согласно данным [3, 9–14], могут принимать участие как ионы фтора, так и ионы аммония, что, несомненно, должно отразиться на электрофизических свойствах соединения или ТР. В частности, впервые было установлено [3, 10], что гексафторидоцирконат аммония является суперионным проводником, в котором трансляционная диффузия ионов фтора и аммония обеспечивает высокую проводимость, равную  $2.0 \times 10^{-2}$  См/см при 420 К. Это заключение было позже подтверждено данными релаксационных измерений, согласно которым суперионная проводимость в этом со-

единении действительно обусловлена трансляционной диффузией ионов фтора и аммония [11]. Следовательно, вполне оправданной задачей является поиск в системах, содержащих фториды циркония (гафния) с внешнесферными катионами аммония, новых фторидокомплексов Zr (Hf), высокая ионная проводимость в которых обусловлена трансляционной диффузией в анионной и/или катионной подрешетках. В отличие от фторидных соединений (твердых растворов), в большинстве которых ионный транспорт осуществляется преимущественно ионами фтора, установление механизма проводимости при наличии конкурирующих ионов разной природы в составе соединения представляет определенный интерес.

Кристаллохимия фторидокомплексов циркония (гафния) характеризуется высокими значениями координационных чисел центрального атома (6, 7 и 8), большим разнообразием форм координационных полиэдров, способов их соединения, структурных мотивов и т.п. [3, 15]. Достаточно широко в этом семействе представлены комплексные фториды с общей формулой  $M_2AF_6$  ( $A = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ;  $M$  – катионы щелочных металлов, аммония и таллия(I)), которые являются хорошими модельными объектами для решения многих задач неорганической химии и физики твердого тела.

Известно [3], что в результате замещения одного из внешнесферных катионов  $M^+$  в гексафторидокомплексах  $M_2AF_6$  ( $A$  – элемент IV группы) с высокой ионной подвижностью на катион другой природы  $M'$  могут образоваться соединения с более низкой энергией активации ионных движений. Регулируя состав и количество замещающих катионов можно получить набор соединений с разной ионной подвижностью и, как следствие, разной проводимостью. При этом оказалось, что при замещении в анион-катионном суперионнике  $(NH_4)_2Zr(Hf)F_6$  одного из ионов аммония другим одновалентным катионом  $M^+$  состав и строение нового соединения зависит от природы катиона  $M^+$  [3]. Так, при замене в этих фторидокомплексах иона  $NH_4^+$  ионом  $Tl^+$  синтезированы суперионные соединения  $NH_4TlZr(Hf)F_6$  [3], но если замещающим ионом выступал ион лития (натрия), то вместо ожидаемых соединений  $NH_4LiZr(Hf)F_6$  были получены более сложные по составу фторидокомплексы  $(NH_4)_6LiZr(Hf)_4F_{23}$  с суперионной проводимостью [16]. В дальнейшем с целью выяснения влияния состава внешнесферных катионов и природы комплексообразователей на электрофизические свойства был получен ряд комплексов циркония (гафния) с общей формулой

$(NH_4)_6MA'_x A_{4-x}F_{23}$  ( $M = Li-Cs$ ;  $A, A' = Zr, Hf$ ;  $x = 0-4$ ) [16–19]. В гексафторидокомплексах циркония со смешанными гетероатомными катионами  $M_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$  ( $M = K, Rb, x > 1.5$ ) высокая проводимость ( $> 10^{-4} \dots 10^{-3}$  См/см) обусловлена диффузией ионов фтора и аммония [20, 21]. При замещении  $Zr^{4+}$  на  $Hf^{4+}$  полученные фторидокомплексы можно рассматривать как нестехиометрические фазы по центральному иону или как твердые растворы замещения [2, 18]. При этом эти фазы, как и “материнские” соединения, как правило, являются хорошими суперионниками [22]. В заключение следует отметить, что ограниченность данного обзора связана с отсутствием в литературе работ (кроме наших) по исследованию комплексов Zr (Hf) со смешанными катионами, но имеются сведения о характере ионной подвижности в “родоначальнике” этого семейства соединений  $(NH_4)_2ZrF_6$  [11, 23].

Цель работы заключалась в установлении особенностей ионной подвижности, фазовых переходов и проводимости в соединении  $(NH_4)_6LiHf_2Zr_2F_{23}$ , которое, в принципе, можно считать твердым раствором, поскольку предполагается, что его строение и строение фторидокомплексов  $(NH_4)_6LiHf_{4-x}Zr_xF_{23}$  ( $x = 0, 1, 3, 4$ ) одинаковое [16–19]. В новой редакции приведены основные результаты уточненной интерпретации данных ЯМР, на основании которых ранее была изучена ионная подвижность в  $(NH_4)_6LiHf_2Zr_2F_{23}$  [19], рассмотрены и предложены механизмы ее появления. Впервые представлены результаты исследований электрофизических свойств  $(NH_4)_6LiHf_2Zr_2F_{23}$  и проведено сравнение характера ионной подвижности и проводимости в твердых растворах  $(NH_4)_6LiHf_{3-x}Zr_xF_{23}$  ( $x = 1-3$ ) и “материнских” соединениях  $(NH_4)_6LiZr_4F_{23}$  и  $(NH_4)_6LiHf_4F_{23}$  при вариациях температуры. Данные об особенностях характера ионной подвижности и проводимости в исследованных фторидокомплексах  $(NH_4)_6MA'_x A_{4-x}F_{23}$  ( $M = Li-Cs, A, A' = Zr, Hf; x = 0-4$ ) в зависимости от состава, природы и концентрации внешнесферных катионов и комплексообразователей планируется представить в отдельном обзоре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение  $(NH_4)_6LiHf_2Zr_2F_{23}$  получено путем добавления фторидов аммония и лития к оксидам циркония и гафния, предварительно растворенных в 40%-ной фтористоводородной кислоте, при мольном отношении  $NH_4F : LiF : ZrO_2 : HfO_2$ , равном 6 : 1 : 2 : 2. Подробности синтеза и методик, используемых для определения индивиду-

дуальности и однофазности исследуемого  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  (I) и модельных соединений  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  (II),  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_4\text{F}_{23}$  (III), а также результаты ДСК и РФА описаны ранее в работах [16, 19]. Поскольку структура соединений, полученных при замене в соединении  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  части ионов Zr ионами Hf, сохраняется [19], то можно считать, что при таком замещении образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре Bruker AV-300 на частотах 282.404 и 300.13 МГц, соответственно, в диапазоне температур 150–450 К. Расчет среднеквадратичной ширины (или вторых моментов  $S_2$ ) спектров ЯМР (в  $\text{Гс}^2$ ) проводили по специальной программе с использованием формул, приведенных в [24]. Ширину линии на половине высоты  $\Delta H_{1/2}$  (в кГц) и химические сдвиги (ХС,  $\delta$ ) компонент спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  измеряли с точностью до 2%. Химические сдвиги сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  (м. д.) измеряли относительно эталонов  $\text{C}_6\text{F}_6$  и тетраметилсилана (ТМС). Энергию активации локальных движений (диффузии) определяли, используя выражение Уо–Федина [25]:  $E_a = 0.0016 \times T_c$  (эВ), где  $T_c$  – температура (в градусах К), при которой начинается сужение линии ЯМР или появляется “узкая” компонента, отвечающая локальным движениям ионов.

Разложение спектров ЯМР на индивидуальные компоненты с дальнейшим их отнесением к определенным группам ионов проводилось по программе, которая позволяет определять площади компонент в % от общей площади спектра, их химические сдвиги, формы линии – Гаусс, Лоренц и др. Ошибка при разложении спектров ЯМР  $^1\text{H}$  на компоненты не превышала 5%, а спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  доходила до 20%, поскольку не учитывался вклад анизотропии ХС в форму спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  для “жесткой” решетки.

Для корректной интерпретации данных ЯМР  $^{19}\text{F}$  необходимо отметить следующее. Асимметричная форма и ширина статических спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексных фторидов с некубической структурой в отсутствие ионных движений с частотами выше  $10^4$  Гц определяются диполь-дипольными взаимодействиями, анизотропией хим. сдвига и неэквивалентностью структурных позиций атомов фтора в решетке [3, 24, 25]. Появление ионных движений (например, реориентаций фторидных группировок) приводит к уменьшению или к практически полному усреднению (при диффузии) вкладов анизотропии хим. сдвига и диполь-дипольных взаимодействий в ширину и форму спектра, что приводит к корректному разложению спектров ЯМР.

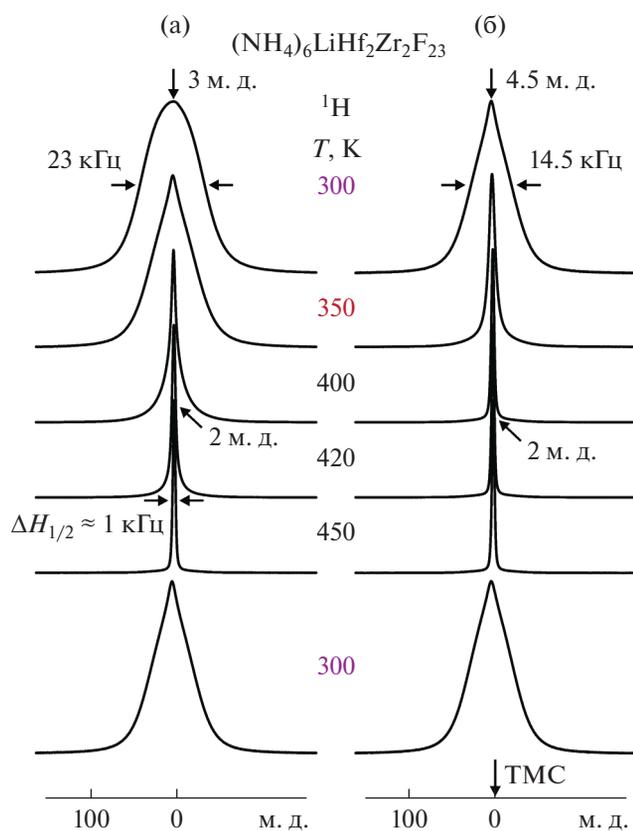
Электрофизические характеристики образца, спрессованного в таблетку диаметром 13 мм с относительной плотностью  $53.3 \text{ г/см}^3$ , определяли с использованием высокоточного комплекса, включающего анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Solartron Dielectric Interface 1296. В качестве электродов была использована серебряная токопроводящая паста. Частотный диапазон измерений 1 Гц–1 МГц, амплитуда возбуждающего сигнала 0.5 В. При температурах, близких к комнатной, объемное сопротивление рассчитывалось в частотном диапазоне Гц–десятки кГц, а при более высоких (453 К) оно определялось в диапазоне долей МГц и по пересечению импедансного спектра с осью абсцисс в комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$ .

Для вычисления энергий активации переноса заряда удельная проводимость была линеаризована в координатах  $\lg(\sigma T) = f(T^{-1})$ . В процессе расчета объемного сопротивления RC-цепочек моделирование импедансных спектров проводилось при повторном термоциклировании образцов с ошибкой менее 1%, что подтверждает выводы о высокой гомогенности и однофазности  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ , сделанные ранее в [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

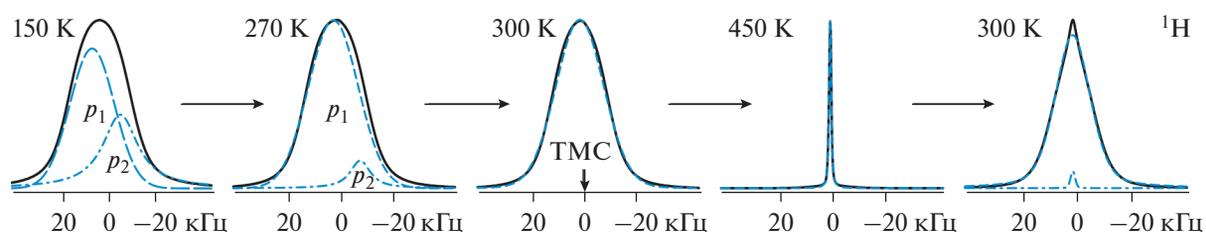
### 1. Анализ данных ЯМР

Анализ формы и ширины спектров ЯМР  $^1\text{H}$   $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  (рис. 1, 2) с учетом значений  $S_2(\text{H})$  для различных моделей движения тетраэдрических ионов [3] показал, что при наличии в соединении, как и в “материнской” структуре  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$ , двух сортов ионов аммония с разными Н-связями [26] с большой долей вероятности ниже 250 К в решетке могут наблюдаться как анизотропные, так и изотропные реориентации ионов  $\text{NH}_4^+$ . Наименьшая ошибка ( $\approx 3\%$ ) достигается при разложении спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ниже 200 К на две компоненты  $p_1$  и  $p_2$  (рис. 3). Теоретические оценки второго момента для ионов аммония при изотропных реориентациях (вокруг случайных осей симметрии) и анизотропных вокруг оси  $C_3$  ( $2C_2$ ) равны  $\sim 6$ –8 и 30–32  $\text{Гс}^2$  [3, 27, 28]. Следовательно, экспериментальное значение  $S_2$  ( $\sim 12 \text{ Гс}^2$ , 150 К) можно согласовать с расчетными, допустив наличие в аммонийной подрешетке как ионов  $\text{NH}_4^+$  с изотропной, так и с анизотропной реориентациями, число которых определяется из площадей компонент  $p_1$  и  $p_2$ . Полученное отношение площадей этих компонент в спектре ЯМР при 150 К (65 : 35) в пределах ошибки оказалось сопоставимо с отношением числа неэквивалент-

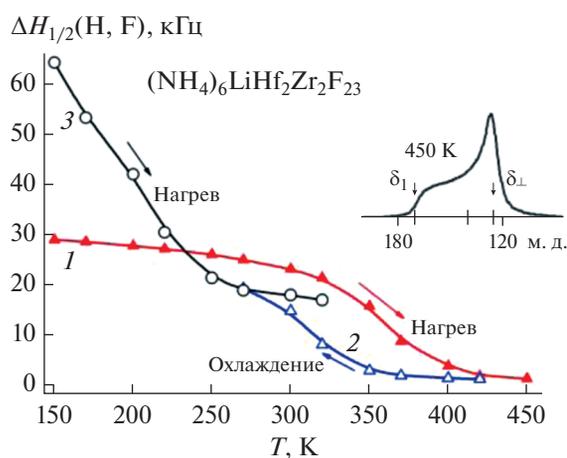


**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходной (а) и метастабильной (б) фазы соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  при вариациях температуры.

ных ионов аммония в структуре  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  (2 : 1), образующих “разные” Н-связи N–H...F [26]. В области 150 → 300 К площадь пика  $p_2$  уменьшается до нуля (рис. 3), а величины  $S_2$  до значения  $(6 \pm 0.3 \text{ Гс}^2)$ , характерного для изотропных реориентаций ионов аммония. Небольшое сужение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в области 150–300 К (рис. 2) вызвано локальной подвижностью ионов фтора выше 150 К, что приводит к уменьшению диполь-дипольных взаимодействий Н–F – основного источника уширения спектров ЯМР диамагнитных твердых тел [24, 25].



**Рис. 3.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  при разных температурах.



**Рис. 2.** Температурные зависимости полуширины спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (1, 2) и  $^{19}\text{F}$  (3) соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ . Вставка – спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  при 450 К (первый нагрев).

С повышением температуры (300 → 450 К) трансформация спектра ЯМР  $^1\text{H}$  образца  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  связана с общим его сужением (рис. 1, 2) и регистрацией при 350 К узкой компоненты с шириной ~4 кГц, появление которой связано с развитием диффузии в аммонийной подрешетке ( $E_a \approx 0.54 \text{ эВ}$ ). Отношение интегральных интенсивностей этих компонент, равное  $\approx 9 : 91$  при 350 К, растет с повышением температуры, и выше 430 К оно составляет 100 : 0 ( $S_2 \approx 0.05 \text{ Гс}^2$ ,  $T = 450 \text{ К}$ ). При 450 К спектр ЯМР  $^1\text{H}$  состоит из симметричной лоренцевой линии с шириной  $\approx 1 \text{ кГц}$  (рис. 1–3) и вторым моментом меньше  $0.05 \text{ Гс}^2$ , что свидетельствует о доминирующей роли диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  в соединении выше 430 К. Аналогичные виды ионных движений в аммонийной подрешетке наблюдаются во фторидо-комплексах циркония и гафния  $(\text{NH}_4)_6\text{MZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  ( $M = \text{Li–Cs}$ ) [16–19],  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [13], ниобия [29], сурьмы(III) [30–32] и др. [14, 27]. Среди альтернативных вариантов наиболее вероятным механизмом диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  является вакан-

сионный, связанный с прыжками катионов, расположенных в межслоевом пространстве (“каналах”) [26], по образующимся в процессе нагревания образца “собственным” аммонийным вакансиям [3, 24, 25].

Следует отметить, что похожие динамические процессы наблюдались при исследовании ионных движений в  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZrF}_6$  [33]. Второй момент спектров ЯМР  $^1\text{H}$  практически постоянен в области температур 140–280 К, и небольшое уменьшение ( $2 \text{ Гс}^2$ ) при 180 К связано с появлением реориентаций  $\text{NH}_2$ -групп. Резкое уменьшение величины  $S_2(\text{H})$  спектров ЯМР выше 290 К ( $21 \rightarrow 4 \text{ Гс}^2$ ) вызвано поэтапным переходом двух структурно независимых катионов гуанидиния от “жесткой решетки” к реориентациям вокруг осей  $\text{C}_3$ , что следовало из сравнения экспериментальных и расчетных значений вторых моментов для различных моделей реориентаций этих катионов.

Прежде чем проводить анализ данных ЯМР  $^{19}\text{F}$ , целесообразно напомнить строение твердого раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ , которое предположительно аналогично строению “материнских” соединений II и III, что следует из идентичности рентгенограмм комплексов I–III [19]. Кроме того, учитывая одинаковый характер динамических процессов в обеих подрешетках этих комплексов при вариациях температуры, разумно предположить, что замена двух атомов циркония на атомы гафния в ромбической структуре  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  не окажет заметного влияния на строение  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ . Структура  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  построена из обособленных бесконечных цепей  $[\text{Zr}_4\text{F}_{23}]_\infty^{7-}$  и катионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Li}^+$ , расположенных в “каналах” между цепями, образуя мостики  $\text{F}-\text{Li}-\text{F}$  и  $\text{F}-\text{NH}_4-\text{F}$  (рис. 4) [34]. Катионы аммония водородными связями  $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}$  завершают объединение структуры в трехмерный каркас. В бесконечных цепях можно выделить тетраядерные фрагменты  $-\text{ZrF}_7-\text{ZrF}_8-\text{ZrF}_8-\text{ZrF}_7-$ , внутри которых Zr-полиэдры связаны друг с другом только по общим ребрам, а между собой “тетрамеры” объединены мостиковыми вершинами  $\text{F}(6)$ ,  $\text{F}(6)'$ . Учитывая состав и структуру “тетрамера”, спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого комплекса для “жесткой решетки” теоретически можно разложить на компоненты, отвечающие концевым атомам фтора в двух полиэдрах, мостиковым атомам  $\text{F}(6)$  и  $\text{F}(6)'$  и “реберным” атомам фтора  $\text{F}(2)\dots\text{F}(2)'$  и  $\text{F}(1)\dots\text{F}(1)'$ .

Отсутствие плато на температурной зависимости полуширины спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  и ее вид в области температур 150–250 К (рис. 2) свидетельствуют о наличии ионной подвижности во фторидной подрешетке с частотами выше

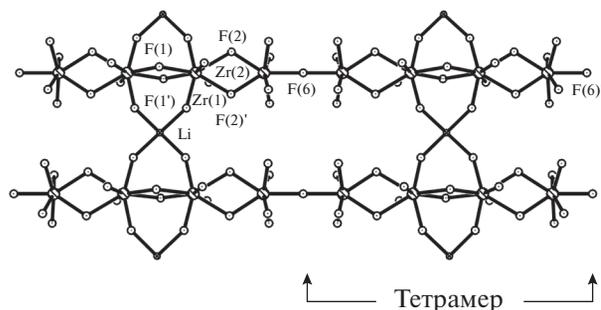


Рис. 4. Фрагмент структуры кристаллов  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  [34].

$10^4 \text{ Гц}$ , что наряду с анизотропией хим. сдвига затрудняет проведение корректного разложения спектров ЯМР. Ошибка при разложении спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  на компоненты, принадлежащие ориентировочно концевым, “реберным” и мостиковым атомам фтора (рис. 4), доходит до 20% при 150 К. С меньшей ошибкой (до 12%) спектр можно представить двумя компонентами  $p_1$  и  $p_2$  с отношением интенсивностей  $69 : 31 = 2.22$  и с хим. сдвигами  $\sim 182$  и  $39 \text{ м. д.}$ , допустив, что одна из них принадлежит концевым, а другая остальным атомам фтора в “тетрамере” ( $16 + 7 = 23$ ,  $16/7 = 2.22$ ), рис. 4, 5. При этом это разложение спектра ЯМР на компоненты все же условное, поскольку не учитывается влияние анизотропии хим. сдвига на форму спектра.

При повышении температуры от 150 до 350 К происходит сужение спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$ , изменение его формы, связанное с появлением выше 200 К новой компоненты  $p_m$  с  $\text{XC} = 136 \pm 5 \text{ м. д.}$  (рис. 2, 5), и уменьшение величины  $S_2$  ( $\sim 86 \rightarrow 15 \text{ Гс}^2$ ). Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ( $E_a \approx 0.30 \text{ эВ}$ ), в результате чего происходит частичное усреднение как анизотропии ХС, так и диполь-дипольных взаимодействий магнитных ядер  $\text{F}-\text{F}$  и  $\text{F}-\text{N}$ , приводящее к сужению спектра, что значительно уменьшает ошибку при разложении спектров выше 200 К (от 3.5–2%). Интенсивность компоненты  $p_m$  растет до  $\sim 85\%$ , а компонент  $p_1$  и  $p_2$  падает при увеличении температуры 150  $\rightarrow$  350 К, но при этом отношение площадей компонент  $p_1/p_2$  остается практически неизменным, равным  $2.35 \pm 0.15$ . Эти результаты в данном случае косвенно оправдывают выбор предложения представить спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  двумя компонентами. Заслуживает внимания тот факт, что положение компоненты  $p_m$  в спектре ЯМР практически соответствует (с учетом ошибки определения ХС компонент в спектрах ЯМР ниже 250 К) положению центра тяжести низко-

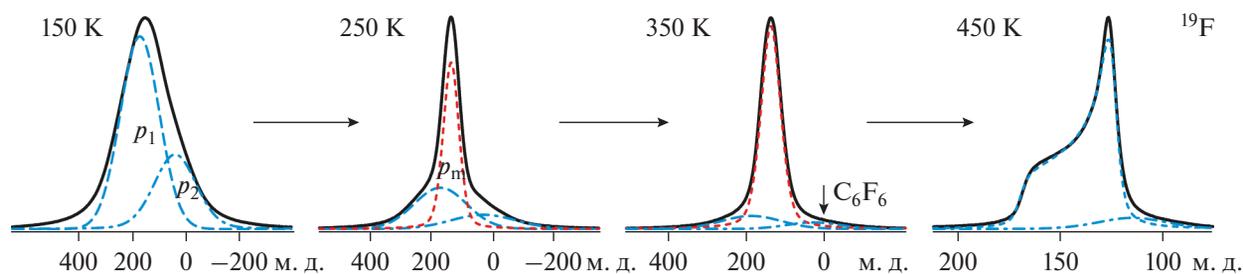


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  образца  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  при разных температурах (первый нагрев).

температурного двухкомпонентного спектра  $\langle\delta\rangle = 1/23(16 \times 182 + 7 \times 39) = 138.5$  м. д. Это означает, что выше 150 К наблюдаемый внутримолекулярный обмен между различными ионами фтора из ближнего окружения атомов комплексообразователей приводит к динамическому разупорядочению фторидной подрешетки [24, 29], в результате которого происходит “усреднение” расстояний  $\text{Zr}(\text{Hf})-\text{F}$ , что отражается на форме спектров ЯМР (рис. 4). Тем не менее наличием такого обмена нельзя объяснить происходящую выше 350 К трансформацию относительно симметричного спектра в “односкатную палатку” (рис. 2, 5).

Для установления причины происходящих изменений в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  можно предложить механизм, рассмотренный ранее для объяснения трансформации спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  цепочечных фторидоцирконатов с катионами аммония и таллия [10, 16–19, 35]. Учитывая близость структур соединений  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  и особенности динамики ионных движений в комплексах  $\text{M}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  ( $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}(\text{I})$ ) и  $(\text{NH}_4)_6\text{MZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  ( $\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$ ) можно предположить, что в результате анизотропных реориентаций тетрамеров  $(-\text{MF}_7-\text{MF}_8-\text{MF}_8-\text{MF}_7)-$ ,  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$  вокруг мостиковых атомов  $\text{F}(6)$  и  $\text{F}(6)'$  в области температур 200–300 К происходит их “ориентационное” разупорядочение, которое характерно для фторидов циркония и гафния с цепочечной структурой фторидной подрешетки [10, 16–19, 33–36]. Кроме того, при определении структуры  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  установлено наличие высоких тепловых колебаний атомов фтора с преимущественной ориентацией эллипсоидов тепловых колебаний в направлениях, перпендикулярных направлению распространения циркониевых цепей, что может служить независимым подтверждением предложенной модели анизотропных реориентаций фторидных группировок [34]. Процесс перехода этих фрагментов к реориентациям в основном заканчивается к 360 К, о чем свидетельствуют форма спектра ЯМР (практически симметричная линия) и уменьшение ве-

личины  $S_2$  спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  до  $\sim 10$  Гс<sup>2</sup>. Таким образом, в области температур 200–350 К наряду с обменом между лигандами во фторидной подрешетке соединения происходит переход исходной цепочечной структуры  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  в разупорядоченное состояние. При этом можно ожидать, что в результате ориентационного разупорядочения ионов  $\text{NH}_4$  во фторидокомплексах циркония (гафния) будет подавляться влияние водородных связей  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ , стабилизирующих цепочечную структуру низкотемпературной фазы [36].

Можно отметить, что подобный процесс происходит в  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZrF}_6$ , в результате которого переход катионов к реориентациям приводит к ослаблению (разрыву) связей  $\text{H}-\text{F}$ , препятствующих возникновению подвижности димерных анионов [33]. Согласно расчетам второго момента для возможных моделей ионных движений наблюдаемое уменьшение величины  $S_2(\text{F})$  выше 300 К связано с появлением изотропных реориентаций анионов, в результате которых не исключен переход к самодиффузии ионов фтора, что, по мнению [33], имеет место в  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  с изогнутой цепочечной структурой аниона.

Выше 360 К симметричный спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  трансформируется в линию с аксиальной анизотропией тензора хим. сдвига (“односкатную палатку” – рис. 2, 5) [10, 25]. Если допустить, учитывая величину  $S_2(\text{F})$  спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  выше 420 К ( $1.8 \pm 0.3$  Гс<sup>2</sup>) и данные по проводимости, что основным видом ионных движений выше 420 К становится диффузия ионов фтора, то в этом случае регистрация сигнала такой формы означает, что усреднения тензора магнитного экранирования на ядрах фтора не происходит. Это возможно в том случае, когда атом (ион) мигрирует по одним и тем же позициям в решетке. Подобный спектр наблюдается, например, во фторидах  $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  [3, 10],  $(\text{NH}_4)_6\text{MZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  [16–19],  $\text{Tl}_2\text{ZrF}_6$  [36] и других соединениях и ТР [37, 38].

Учитывая одинаковое строение фторидокомплексов  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_{4-x}\text{Zr}_x\text{F}_{23}$  ( $x = 0-4$ ), логично предположить, что механизм появления диффузии ионов фтора в ТР I аналогичен предложенному ранее для соединений  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  на основании данных ЯМР и РСА [10, 13, 34]. Суть этого механизма состоит в том, что в результате повышения температуры происходит разрыв связей  $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}$  и  $\text{Li}-\text{F}$  (из-за реориентаций и диффузии  $\text{NH}_4$ -групп и, возможно, ионов Li), что приводит к понижению жесткости структурных фрагментов  $[\text{Hf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}]_n^{7-}$  и появлению "проворотов" полиэдров данной группировки относительно друг друга. При этом наряду с конформационными переходами различного рода в полиэдрах возможна прыжковая диффузия ионов  $\text{F}^-$  как по цепи, так и между соседними цепями. В последнем случае ионам фтора, вероятно, принадлежит в спектре ЯМР при 450 К лоренцевая компонента (менее 4%) с шириной  $\approx 2.5$  кГц (рис. 5).

Согласно данным ДСК [19], в  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  наблюдается не воспроизводимый при охлаждении ( $463 \rightarrow 300$  К) и повторном нагреве ( $300 \rightarrow 450$  К) эндоэффект с максимумом при 450 К, который отвечает фазовому переходу. Анализ данных ЯМР позволяет предположить, что интенсивные динамические процессы в обеих подрешетках  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  в диапазоне 350–450 К предшествуют ФП типа порядок–беспорядок с образованием метастабильной разупорядоченной  $\beta$ -фазы. Дифрактограммы образцов после цикла нагрев–охлаждение–нагрев ( $300 \rightarrow 460 \rightarrow 300 \rightarrow 400$  К) почти идентичны, но отличаются от исходного  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_2\text{Hf}_2\text{F}_{23}$ . Высокая ионная подвижность в  $\beta$ -фазе сохраняется при ее охлаждении ( $450 \rightarrow 300$  К), о чем свидетельствует наблюдаемый гистерезис параметров спектров ЯМР (рис. 1–3). В отсутствие процессов разложения вещества [19] данные ЯМР позволяют предположить, что  $\beta$ -фаза представляет собой "замороженную" высокотемпературную фазу, которая остается стабильной некоторое время после охлаждения. Для  $\beta$ -фазы характерно наличие тех же динамических процессов, но их развитие в процессе нагревания ( $300 \rightarrow 430$  К) происходит при более низких температурах, чем в  $\alpha$ - $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ . В частности, диффузия ионов  $\text{NH}_4^+$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах начинается выше 340 и 290 К, соответственно, и при 370 К все ионы в  $\beta$ -фазе участвуют в диффузии, тогда как в исходном образце их число не превышает 12%.

Образование  $\beta$ -фазы подтверждается и данными ДСК, согласно которым отсутствие эндоэффекта при 450 К в этой фазе "компенсируется"

обратимым эндоэффектом при 404 К, более слабым по интенсивности, чем в исходном образце [19]. При этом трансформация спектров ЯМР при многократных циклах нагрев–охлаждение  $\beta$ -фазы  $300 \rightarrow 440 \rightarrow 300$  К остается неизменной и свидетельствует о завершении динамических процессов в обеих подрешетках до 400 К. Время, в течение которого существует  $\beta$ -фаза, определяется длительностью выдержки исходного образца выше температуры ФП. О переходе метастабильной  $\beta$ -фазы в исходную  $\alpha$ -модификацию свидетельствуют данные анализа параметров спектров ЯМР обеих фаз и "возвращение" эндоэффекта к 450 К. Похожий процесс наблюдается в  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{ZrF}_6$  [33]. Регистрация эндоэффекта при 400 К с явным тепловым гистерезисом была связана с фазовым переходом I рода, которому предшествовали реориентации ионов в обеих подрешетках, что отразилось в отсутствии влияния ФП на второй момент спектров ЯМР. В результате полиморфного превращения образуется новая фаза с аномалией на кривой ДТА при 360 К [33].

Анализ характера ионной подвижности в образцах I, II и III показывает, что наиболее низкая температура перехода к диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  ( $\approx 340$  К) наблюдается в  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_4\text{F}_{23}$  [16], тогда как для первых двух образцов этот переход происходит выше 340 и 390 К соответственно. Замещение одного из 4-х ионов гафния ионом циркония в соединении  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_4\text{F}_{23}$  приводит к увеличению температуры этого перехода с 340 до 370 К [17]. Следовательно, присутствие в составе соединения ионов гафния благоприятно сказывается на характере динамических процессов в соединении.

## 2. Анализ данных электрофизических исследований

Исследование электрофизических свойств фторокомплекса  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  позволяет сделать вывод о наличии термоиндуцированных изменений значений проводимости и энергий активации переноса зарядов (рис. 6; табл. 1).

Как показывает аррениусовская зависимость, построенная в координатах  $\lg \sigma = f(T^{-1})$  для температурного диапазона 298–453 К, характер изменений проводимости в ходе первого нагрева несколько отличается от данных ДСК. Наблюдаемый тепловой эффект на кривой ДСК с максимумом при 450 К связан с фазовым переходом [19], тогда как температура излома на аррениусовской зависимости, при которой соединение  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  переходит в высокопроводящую фазу, оценена в  $435 \pm 2$  К.

Резкое увеличение проводимости (более чем 0.5 См на градус нагрева) происходит при более

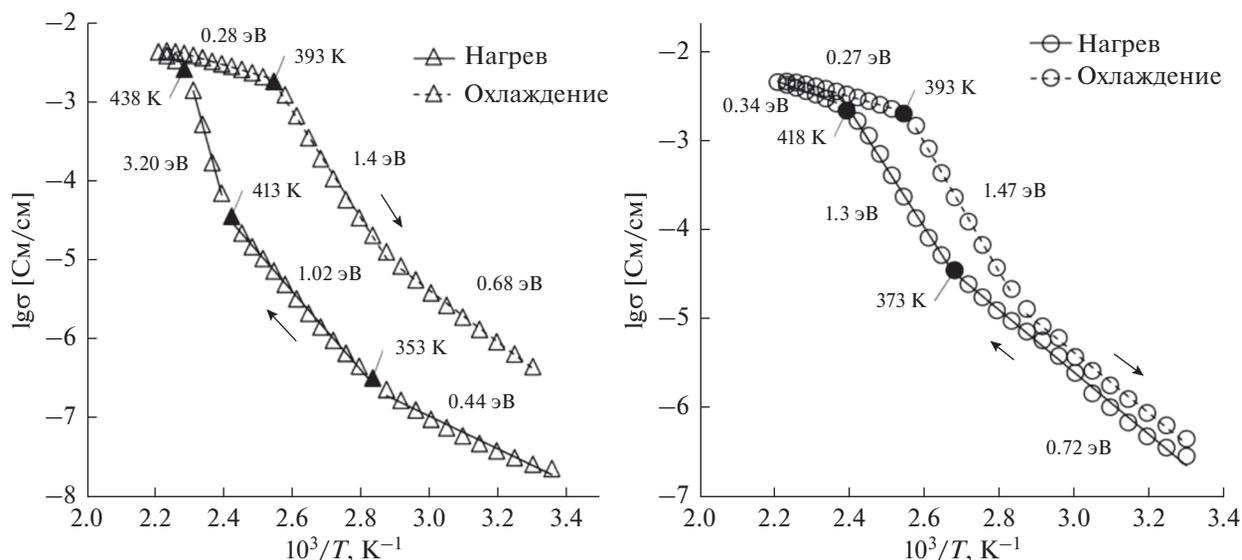


Рис. 6. Температурные зависимости ионной проводимости соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_2\text{Hf}_2\text{F}_{23}$  и  $\beta$ -фазы  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_2\text{Hf}_2\text{F}_{23}$  при первом нагреве.

низких температурах: оно начинается при достижении температуры  $\approx 355$  К и наблюдается до 413 К (рис. 6), что хорошо коррелирует с данными ЯМР. Именно в этой области температур происходит разупорядочение аммонийной подрешетки, связанное с переходом ионов  $\text{NH}_4^+$  от изотропных реориентаций к диффузии. В диапазоне температур 413–438 К электропроводность образца растет еще быстрее со скоростью 0.73 См/град (рис. 6). Выше 438 К дальнейший рост проводимости  $\sigma$  носит плавный характер, а энергия активации снижается до 0.28 эВ (табл. 1). Анализ зависимостей  $\lg \sigma = f(T)$  показывает, что высокопроводящая фаза ( $\beta$ -фаза) стабилизируется при охлаждении от 453 до 393 К.

Последующее понижение температуры влечет за собой снижение электропроводности и увеличение  $E_a$ , повторяя ход кривой нагрева, при этом формируя гистерезис (рис. 6). В исходном образце  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  проводимость при комнатной температуре довольно низкая:  $3 \times 10^{-8}$  См/см. После нагрева образца до 453 К, в результате которого образуется  $\beta$ -фаза, его проводимость увеличивается более чем на пять порядков ( $4.5 \times 10^{-3}$  См/см), и после охлаждения соединения до 300 К она снижается до  $2.6 \times 10^{-7}$  См/см, что на порядок выше проводимости исходного образца при тех же условиях. Этот факт подтверждает “замораживание” высокотемпературной фазы при охлаждении образца (450  $\rightarrow$  300 К), в которой сохраняется, согласно данным ЯМР, высокая ионная подвижность в обеих подрешетках, что и обеспечивает ее высокую проводимость на начальном этапе изме-

рения  $\sigma$  после охлаждения по сравнению с исходной фазой.

Данные по проводимости  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  после повторного цикла нагрев–охлаждение свидетельствуют о сохранении  $\beta$ -фазы со структурной разупорядоченностью, присущей высокотемпературной фазе и обеспечивающей высокую проводимость [39], что находится в хорошем соответствии с данными ЯМР. Об этом свидетельствует “облегченный” переход в суперионное состояние при 423 К (против 438 К у исходного образца при первом нагреве), а также суженный гистерезис аррениусовской кривой (рис. 6). После повторного цикла нагрев–охлаждение  $\beta$ -фаза  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  характеризуется практически такими же значениями проводимости, что и после первого нагрева:  $-4.6 \times 10^{-3}$  и  $2.6 \times 10^{-7}$  См/см при 453 и 300 К соответственно (табл. 1). При переходе  $\beta$ -фазы по истечении некоторого времени к исходной модификации проводимость становится соизмеримой с проводимостью исходного соединения.

Сравнивая значения ионной проводимости при 453 К для  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_{4-x}\text{Zr}_x\text{F}_{23}$  ( $x = 1-3$ ), можно заметить, что более высокая проводимость при первом нагреве наблюдается в образцах, содержащих нечетное количество ионов Zr (табл. 1). Если учесть, что их строение предположительно одинаковое, как и размеры ионов Zr и Hf, более высокую проводимость в TP V ( $x = 3$ ) по сравнению с твердыми растворами I и IV ( $x = 2$  и 1) логично связать с количеством в составе образца ионов циркония, поляризуемость которых выше, чем у

**Таблица 1.** Характеристики ионной проводимости и температуры фазовых переходов твердых растворов  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_3\text{ZrF}_{23}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHfZr}_3\text{F}_{23}$  и соединений  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$

Соединение	$E_a$ , эВ	$T$ , К	$\sigma$ , См/см при $T$ , К	ФП, $T$ , К		
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ нагрев 1	$0.44 \pm 0.02$	298–348	$3.0 \times 10^{-8}$ (303) $1.5 \times 10^{-6}$ (373) $1.8 \times 10^{-4}$ (423) $4.5 \times 10^{-3}$ (453) $3.1 \times 10^{-7}$ (303)	450 [19]		
	$1.02 \pm 0.02$	353–413				
	$3.20 \pm 0.10$	418–433				
	$0.28 \pm 0.02$	438–453				
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ охлаждение 1	$0.28 \pm 0.01$	453–393		$3.0 \times 10^{-8}$ (303) $1.5 \times 10^{-6}$ (373) $1.8 \times 10^{-4}$ (423) $4.5 \times 10^{-3}$ (453) $3.1 \times 10^{-7}$ (303)		
	$1.38 \pm 0.03$	393–348				
	$0.68 \pm 0.01$	343–303				
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ нагрев 2	$0.72 \pm 0.02$	303–368			$3.0 \times 10^{-8}$ (303) $1.5 \times 10^{-6}$ (373) $1.8 \times 10^{-4}$ (423) $4.5 \times 10^{-3}$ (453) $3.1 \times 10^{-7}$ (303)	404 [19]
	$1.34 \pm 0.03$	373–418				
	$0.34 \pm 0.01$	423–453				
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ охлаждение 2	$0.27 \pm 0.01$	448–393	$3.0 \times 10^{-8}$ (303) $1.5 \times 10^{-6}$ (373) $1.8 \times 10^{-4}$ (423) $4.5 \times 10^{-3}$ (453) $3.1 \times 10^{-7}$ (303)			
	$1.47 \pm 0.03$	388–353				
	$0.70 \pm 0.02$	348–303				
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_3\text{ZrF}_{23}$ (IV) нагрев 1 [17]	$1.43 \pm 0.01$	370–410				$3.2 \times 10^{-3}$ (423)
	$0.20 \pm 0.02$	420–453		$6.6 \times 10^{-3}$ (453)		
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHfZr}_3\text{F}_{23}$ (V) нагрев 1 [17]	$1.36 \pm 0.01$	390–415		$4.3 \times 10^{-3}$ (423)		448
	$0.39 \pm 0.02$	420–453		$9.1 \times 10^{-3}$ (453)		
$(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$ нагрев 1 [16]	$0.87 \pm 0.02$	300–380		$4.0 \times 10^{-8}$ (300)	415	
	$0.33 \pm 0.02$	380–420		$4.0 \times 10^{-3}$ (420)		
$(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_4\text{F}_{23}$ нагрев 1 [16]	–	400–420		$3.8 \times 10^{-3}$ (420)	390	

ионов гафния (2.02 и 1.89 Å<sup>3</sup>, соответственно [40]). Поскольку в составе ТР V три иона Zr, то при прочих равных условиях этот фактор превалирует, что и обеспечивает, согласно общепринятым критериям [2, 4, 6], более высокую проводимость в этом ТР. Однако этот вывод не объясняет более высокой проводимости в твердом растворе с  $x = 1$  по сравнению с  $x = 2$ , что, вероятно, связано с наличием конкуренции между факторами,

определяющими проводимость образца. В данном случае этими факторами могут быть температуры ФП (табл. 1), в результате которого образуется высокопроводящая фаза, соотношение между числом ионов циркония и гафния и др. В итоге, среди рассмотренных вариантов оказалось, что порядок наблюдаемых величин проводимости в зависимости от состава ТР сопоставим с их плотностью: 2.43 → 2.67 → 2.58 г/см<sup>3</sup>, рассчитанной по

формуле  $\rho = M/V$ , где  $M$  – молекулярный вес,  $V$  – объем элементарной ячейки. Интуитивно ясно, что плотность твердого раствора связана с относительным свободным объемом, который определяет размер канала проводимости. Чем выше плотность твердого раствора, тем меньше свободный объем и уже размер канала проводимости [41], что приводит к понижению проводимости ТР за счет уменьшения числа мигрирующих ионов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты ЯМР-исследований указывают на общий характер динамики ионов в анионной и катионной подрешетках  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ , который определяется числом ионов циркония и гафния в составе комплексов. Во фторидокомплексах с общей формулой  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_{4-x}\text{Zr}_x\text{F}_{23}$  ( $x = 1-3$ ), которые условно можно считать твердыми растворами замещения, структура которых аналогична структуре “материнского” соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  [34], интенсивные динамические процессы в кристаллической решетке, связанные с ориентировочным разупорядочением в обеих подрешетках, предшествуют фазовым переходам, в результате которых образуются высокотемпературные метастабильные  $\beta$ -модификации с высокой ионной (суперионной) проводимостью за счет диффузионных движений ионов в обеих подрешетках. Время, в течение которого существует  $\beta$ -фаза с дальнейшим возвратом к исходной модификации, определяется длительностью выдержки исходного образца выше температуры ФП. Меньшая ширина спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  для твердых растворов с  $x = 1, 2$ , по-видимому, объясняется присутствием в составе ТР ионов гафния, у которых заполнена  $4f^{14}$ -оболочка. Уширение спектра при переходе от соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_4\text{F}_{23}$  к твердым растворам с  $x = 3-1$  обусловлено появлением частично ковалентных взаимодействий в связях  $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zr}$  с участием пустых  $4f$ -орбиталей [36, 42]. Такие же взаимодействия  $\text{Hf}-\text{F}-\text{Hf}$  невозможны из-за того, что электронная конфигурация иона  $\text{Hf}^{4+}-4f^{14}$  соответствует полностью заполненной  $4f$ -оболочке. Форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР I на конечном этапе трансформации резонансной линии, имеющая вид односкатной палатки, обусловлена трансляционной диффузией ионов фтора по низкосимметричным позициям и характерна для многих фторидов циркония и гафния с цепочечной структурой комплексного аниона. Необходимым условием перехода всей фторидной подсистемы к диффузии является полная разупорядоченность катионной подрешетки [43]. Данный вывод спра-

ведлив для цепочечных комплексов, для островных фторидоцирконатов (гафнатов) он может не соблюдаться. Примером этому является соединение с островной структурой  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ , в котором высокая проводимость обусловлена только трансляционной диффузией ионов аммония, а ионы фтора участия в переносе заряда не принимают [13].

2. Можно отметить, что суперионный проводник  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  характеризуется низкой энергией активации переноса заряда, в пределах 0.27–0.31 эВ, а проводимость составляет  $4.5 \times 10^{-3}$  См/см. Термоиндуцированный переход в суперионное состояние происходит при средних температурах (420 К), а сама высокопроводящая фаза существует в температурном диапазоне 450–400 К. Высокая проводимость наблюдается после ФП, и следовательно, фазовые переходы в  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_{4-x}\text{Zr}_x\text{F}_{23}$  ( $x = 0-4$ ) с образованием разупорядоченных  $\beta$ -фаз связаны с достижением суперионного состояния.

Следует отметить, что в легкоплавких соединениях с разупорядоченной структурой одним из факторов, определяющих величину проводимости, является плотность вещества [1, 2, 41]. При рассмотрении условий, влияющих на проводимость, оказалось, что наблюдаемый порядок величин проводимости твердых растворов  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_{4-x}\text{Zr}_x\text{F}_{23}$  с  $x = 3, 2, 1$  сопоставим с их плотностью. Поскольку плотность твердого раствора влияет на свободный объем вокруг “подвижного” иона, который определяет размер канала проводимости, то интуитивно ясно, что чем больше плотность образца, тем уже канал проводимости и, следовательно, тем меньше величина проводимости [41], что и наблюдается в нашем случае. Такая же зависимость наблюдается, например, в иттрий-циркониевых керамических образцах: с увеличением относительной плотности 98.2 → 99.7 (%) проводимость уменьшается 16 → 15.5 См/м [44]. Отметим, что при наличии нескольких факторов, определяющих величину проводимости вещества, предсказать какой из них играет основную роль не всегда удается, но то, что наличие каналов проводимости для миграции мобильных ионов в структуре, предпочтительно построенной как в нашем случае по типу трехмерного каркаса, является одним из основных критериев, формирующих величину проводимости, не вызывает сомнений [45].

Полученные результаты подтверждают сделанные ранее заключения о том, что цепочечное строение фторидной подрешетки в комплексах циркония и гафния, аналогичное строению  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_{4-x}\text{Zr}_x\text{F}_{23}$  ( $x = 0-4$ ), является одним из необходимых условий возникновения высокой

ионной (суперионной) проводимости у соединений данного класса, ионный транспорт в которых осуществляется миграцией ионов фтора и аммония. Данное предположение открывает возможности для целенаправленного поиска систем, обладающих высокой ионной проводимостью в рядах комплексных фторидов, содержащих внешнесферные одновалентные катионы разной природы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 205-2019-0001.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*: В 2 т. Том 1. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2000. 616 с. [Ivanov-Schits, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics*, vol. 1 (in Russian). St. Petersburg: St. Petersburg University Publ., 2000. 616 p.]
- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*: В 2 т. Том 2. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2010. 1000 с. [Ivanov-Schits, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics*, vol. 2 (in Russian). St. Petersburg: St. Petersburg University Publ., 2010. 1000 p.]
- Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И. *Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III)*. Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с [Kavun, V.Ya. and Sergienko, V.I., *Diffusive mobility and ionic transport in crystal and amorphous fluorides of IV groups elements and antimony(III)* (in Russian). Vladivostok: Dal'nauka, 2004. 298 p.]
- Réau, J.M., Portier, J., Levasseur, A., Villeneuve, G., and Pouchar, M., Characteristic properties of new solid electrolytes, *Mat. Res. Bull.*, 1978, vol. 13, p. 1415.
- Трновцова, В., Федоров, П.П., Фурар, И. Фторидные твердые электролиты. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 668. [Trnovcová, V., Fedorov, P.P., and Furar, I., Fluoride solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 630.]
- Réau, J.M. and Hagenmuller, P., Fast ionic conductivity of fluorine anions with fluorite- or tysonite-type structures, *Rev. Inorg. Chem.*, 1999, vol. 19, nos. 1–2, p. 45.
- Patro, N. and Hariharan, K., Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: an overview, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 239, p. 41.
- Hull, S., Superionics: crystal structures and conduction processes, *Rep. Prog. Phys.*, 2004, vol. 67, p. 1233.
- Черкасов, Б.И., Москвич, Ю.Н., Суховской, А.А., Давидович, Р.Л. Исследование движений в новом семействе суперионных кристаллов  $M_2ZrF_6$  и  $M_2HfF_6$  методом ЯМР  $^{19}F$ . *Физика твердого тела*. 1988. Т. 30. С. 1652. [Cherkasov, B.I., Moskvich, Yu.N., Sukhovskoi, A.A., and Davidovich, R.L., F-19 NMR – study of internal motions in a new superionic family,  $M_2ZrF_6$  and  $M_2HfF_6$ , *Russ. J. Fiz. Tverd. Tela*, 1988, vol. 30, p. 1652.]
- Кавун, В.Я., Герасименко, А.В., Сергиенко, В.И. и др. О механизме возникновения суперионной проводимости во фторокомплексах циркония и гафния с катионами аммония, таллия(I) и щелочных металлов. *Журн. приклад. химии*. 2000. Т. 73. С. 966. [Kavun, V.Ya., Gerasimenko, A.V., Sergienko, V.I., et al. Original of superionic conduction in fluoro complexes of zirconium and hafnium with ammonium, thallium (I), and alkali metal cations, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000. vol. 73, p. 1025.]
- Mallikarjunaiah, K.J., Ramesh, K.P., and Damle, R., H-1 and F-19 NMR relaxation time studies in  $(NH_4)_2ZrF_6$  superionic conductor, *Appl. Magn. Res.*, 2009, vol. 35, p. 449.
- Avignant, D., Mansouri, I., Chevalier, R., and Cousseins, J.C., Crystal Structure and Fast Ionic Conduction of  $TiZrF_5$ , *J. Solid State Chem.*, 1981, vol. 38, p. 121.
- Kavun, V.Ya., Sergienko, V.I., Chernyshov, B.N., Didenko, N.A., Bakeeva, N.G., and Ignateva, L.N., Proton and fluorine-19 NMR study of the internal motion of atomic groups and superionic conductivity in ammonium hexafluorozirconate and -hafnate, *Zh. Neorg. Khim.* 1991, vol. 36(4), p. 1004.
- Furukawa, Y., Sasaki A., and Nakamura, D., Electrical conductivity due to ammonium ion transport in  $(NH_4)_3[MF_6]$  (M : Al, Ga, In) and  $(NH_4)_2K[AlF_6]$  crystals, *Solid State Ionics*, 1990, vol. 42, p. 223.
- Давидович, Р.Л. Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния, *Коорд. химия*. 1998. Т. 24. С. 803. [Davidovich, R.L., Stereochemistry of zirconium and hafnium fluoro complexes, *Russ. J. Coord. Chem.*, 1998, vol. 24, p. 751.]
- Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И., Уваров, Н.Ф., Антохина, Т.Ф. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях  $Na(NH_4)_6Zr_4F_{23}$  и  $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ . *Журн. структур. химии*. 2002. Т. 43. С. 464. [Kavun, V.Ya., Sergienko, V.I., Uvarov, N.F., and Antokhina, T.F., Internal Mobility, Phase Transition, and Ionic Conduction in  $Na(NH_4)_6Zr_4F_{23}$  and  $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ , *Russ. J. Struct. Chem.*, 2002, vol. 43, p. 429.]
- Kavun, V.Ya., Antokhina, T.F., Savchenko, N.N., Polyantsev, M.M., and Podgorbunskii, A.B., Ion mobility, phase transitions and conductivity in the fluorides  $(NH_4)_6LiZr_3HfF_{23}$  and  $(NH_4)_6LiZrHf_3F_{23}$ , *J. Solid State Chem.*, 2019, vol. 270, p. 524.
- Кавун, В.Я., Антохина, Т.Ф., Савченко, Н.Н. и др. Термические и транспортные свойства, ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях  $(NH_4)_6CsZr_4F_{23}$  и  $(NH_4)_6CsHf_4F_{23}$ . *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. С. 83. [Kavun, V.Ya., Antokhina, T.F.,

- Savchenko, N.N., et al., Thermal and Transport Properties, Ion Mobility, and Phase Transitions in Compounds  $(\text{NH}_4)_6\text{CsZr}_4\text{F}_{23}$  and  $(\text{NH}_4)_6\text{CsHf}_4\text{F}_{23}$ , *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 78.]
19. Кавун, В.Я., Антохина, Т.Ф., Савченко, Н.Н., Полянцева, М.М., Бровкина, О.В. Синтез, ионная подвижность и фазовый переход в соединении  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ . *Журн. структур. химии*. 2018. Т. 59. С. 1888. [Kavun, V.Ya., Antokhina, T.F., Savchenko, N.N., Polyantsev, M.M., and Brovkina, O.V., Synthesis, ion mobility, and phase transition in the  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  compound, *Russ. J. Struct. Chem.*, 2018, vol. 59, p. 1825.]
  20. Kavun, V.Ya., Didenko, N.A., Gerasimenko, A.V., Slobodyuk, A.B., Tkachenko, I.A., Uvarov, N.F., and Sergienko, V.I., Synthesis and Complex Study of Potassium Ammonium Hexafluorozirconates: Ion Mobility, Phase Transitions, and Ionic Conductivity in  $\text{K}_{2-n}(\text{NH}_4)_n\text{ZrF}_6$  Compounds as Probed by NMR, DTA, and Impedance Spectroscopy, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2006, vol. 51, p. 513.
  21. Gerasimenko, A.V., Kavun, V.Ya., Didenko, N.A., Slobodyuk, A.B., Uvarov, N.F., and Sergienko, V.I., Synthesis, Structure, Ion Mobility, Phase Transitions, and Ion Transport in Rubidium Ammonium Hexafluorozirconates, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, p. 713.
  22. Sobolev, B.P. and Sorokin, N.I., Nonstoichiometry in Inorganic Fluorides: 2. Ionic Conductivity of Nonstoichiometric  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  and  $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$  Crystals ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{R}$  Are Rare Earth Elements), *Crystallography Reports*, 2014, vol. 59, p. 807.
  23. Rakhmatullin, A., Voča, M., Mlynáriková, J., Hadziová, E., Vasková, Z., Polovov, I.B., and Mičušík, M., Solid state NMR and XPS of ternary fluoro-zirconates of various coordination modes, *J. Fluor. Chem.*, 2018, vol. 208, p. 24.
  24. Габуда, С.П., Лундин, А.Г. *Внутренняя подвижность в твердом теле*. Новосибирск: Наука, 1986, 176 с. [Gabuda, S.P. and Lundin, A.G., *Internal Mobility in Solids* (in Russian), Novosibirsk: Nauka, 1986, 176 p.]
  25. Лундин, А.Г., Федин, Э.И. *ЯМР-спектроскопия*. М.: Наука, 1986, 224 с. [Lundin, A.G. and Fedin, E.I., *NMR Spectroscopy* (in Russian), M.: Nauka, 1986, 224 p.]
  26. Bukvetskii, V.V., Gerasimenko, A.V., and Davidovich, R.L., Crystalline-structure of  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  ammonium fluoro-zirconates, *Koord. Khim.*, 1991, vol. 17, p. 35.
  27. Watton, A., Reynhardt, E.C., and Petch, H.E., NMR investigation of ammonium ion motions in two ammonium bisulfates, *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, p. 4370.
  28. Sasaki, A., Furukava, Y., and Nakamura, D., *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, p. 1142.
  29. Kavun, V.Ya., Gabuda, S.P., Kozlova, S.G., et al., Intramolecular mobility and phase transitions in ammonium oxofluoroniobates  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ , a NMR and DFT study, *J. Fluor. Chem.*, 2011, vol. 132, p. 698.
  30. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Земнухова, Л.А., Бровкина, О.В. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость во фтороантимонатах(III) аммония:  $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$  и  $\text{NH}_4\text{SbF}_4$ . *Журн. неорганической химии*. 2004. Т. 49. С. 1012. [Kavun, V.Ya., Uvarov, N.F., Zemnukhova, L.A., and Brovkina, O.V., Internal mobility, phase transitions, and ionic conductivity in ammonium fluoroantimonates(III)  $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$  and  $\text{NH}_4\text{SbF}_4$ , *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 49, p. 925.]
  31. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Слободюк, А.Б. и др. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) состава  $\text{M}_n\text{Sb}_x\text{F}_y$  ( $\text{M}$  – катионы щелочного металла, аммония и таллия;  $n = 1-3$ ;  $x = 1-4$ ). *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 560. [Kavun, V.Ya., Uvarov, N.F., Slobodyuk, A.B., et al., Superionic conduction in complex fluorides of antimony(III)  $\text{M}_n\text{Sb}_x\text{F}_y$  ( $\text{M}$  – cations of alkali metal, ammonium, or thallium,  $n = 1-3$ ;  $x = 1-4$ ), *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 488.]
  32. Kavun, V.Ya., Polyantsev, M.M., Zemnukhova, L.A., et al., Ion mobility and phase transitions in heptafluoroantimonates (III)  $\text{Cs}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{Sb}_2\text{F}_7$  and  $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  according to NMR and DSC data, *J. Fluor. Chem.*, 2014, vol. 168, p. 198.
  33. Grotel, M., Kozak, A., and Pajak, Z.,  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR Study of Cation and Anion Motions in Guanidinium Hexafluorozirconate, *Naturforsch.*, 1996, vol. 51a, p. 991.
  34. Герасименко, А.В., Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И., Антохина, Т.Ф. Кристаллическая структура, фазовые переходы и динамика ионов в соединении  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ . *Кoord. химия*. 1999. Т. 25. С. 604. [Gerasimenko, A.V., Kavun, V.Ya., Sergienko, V.I., and Antokhina, T.F., Crystal structure, phase transition, and ion dynamics in  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ , *Russ. J. Coord. Chem.*, 1999, vol. 25, p. 562.]
  35. Габуда, С.П., Давидович, Р.Л., Козлова, С.Г., Мороз, Н.К. Фазовые переходы и ионная подвижность во фтороцирконатах таллия, *Журн. структур. химии*. 1996. Т. 37. С. 388. [Gabuda, S.P., Davidovich, R.L., Kozlova, S.G., and Moroz, N.K., Phase transitions, and ionic mobility in thallium fluoro-zirconates, *Russ. J. Structur. Chem.*, 1996, vol. 37, p. 340.]
  36. Кавун, В.Я., Габуда, С.П., Козлова, С.Г., Давидович, Р.Л. ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  и структурные превращения в цепочечных гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония и таллия. *Журн. структур. химии*. 1999. Т. 40. С. 664. [Kavun, V.Ya., Gabuda, S.P., Kozlova, S.G., and Davidovich, R.L.,  $^{19}\text{F}$  and  $^{203}, ^{205}\text{Tl}$  NMR and structural transformations in chain ammonium and thallium hexafluorozirconates and hexafluorohafnates, *Russ. J. Structur. Chem.*, 1999, vol. 40, p. 541.]
  37. Бузник, В.М., Москвич, Ю.Н., Соколович, В.В. и др. Исследование анионной подвижности в смешанных фторидах со структурой тисонита. *Журн. структур. химии*. 1979. Т. 20. С. 622. [Buznik, V.M., Moskvich, Yu.N., Sokolovich, V.V., et al., A study of

- the anion mobility in mixed fluorides with the tysonite structure, *J. Structur. Chem.*, 1979, vol. 20, p. 529.]
38. Kavun, V.Ya., Uvarov, N.F., Slobodyuk, A.B., et al., Ion mobility and conductivity in the  $M_{0.5-x}Pb_xBi_{0.5}F_{2+x}$  ( $M = K, Rb$ ) solid solutions with fluorite structure, *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 249, p. 204.
39. Duvel, A., Heitjans, P., Fedorov, P., et al., Is Geometric Frustration-Induced Disorder a Recipe for High Ionic Conductivity?, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, p. 5842.
40. Shannon, R.D. and Fischer, R.X., Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides, *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, p. 235111.
41. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
42. Габуда, С.П., Плетнев, Р.Н. *Применение ЯМР в химии твердого тела*. Екатеринбург: Изд-во Екатеринбург, 1996. 468 с.
43. Войт, Е.И., Войт, А.В., Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И. Квантово-химическое исследование гексафтороцирконатов калия и аммония. *Журн. структур. химии*. 2004. Т. 45. С. 644. [Voit, E.I., Voit, A.V., Kavun, V.Ya., and Sergienko, V.I., Quantum-chemical study of potassium and ammonium hexafluorozirconates, *J. Structur. Chem.*, 2004, vol. 45, p. 610.]
44. Gibson, I.R., Dransfield, G.P., and Irvine, J.T.S., Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity, *J. Mater. Sci.* 1998, vol. 33, p. 4297.
45. West, A.R., *Solid State Chemistry and its applications*. М.: Mir, 1988. 336 p.

УДК 541.138

## ИНЖЕКЦИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА СПЛАВАХ СИСТЕМ Cu–Pd И Ag–Pd В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Н. Б. Морозова<sup>а</sup>, \*, Н. Д. Родина<sup>а</sup>, А. В. Введенский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

\*e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Исследовано поведение сплавов систем Cu–Pd и Ag–Pd в реакции катодного выделения водорода в водном растворе 0.1 М КОН. Выявлена роль меди и серебра в процессах внедрения и ионизации атомарного водорода. Предложен механизм данной реакции выделения водорода в водном щелочном растворе на Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах с содержанием соответственно электроотрицательного компонента меди или серебра до 60 ат. %. Установлено, что контролирующей стадией процесса выделения водорода на сплавах палладия в 0.1 М КОН является ионизация атомарного водорода, которая осложнена его диффузией в твердой фазе. Рассчитаны параметры водородопроницаемости для изучаемых систем. Показано, что их максимальное значение достигается на сплаве Ag<sub>80</sub>Pd. Соответственно сплавы с высоким содержанием палладия наряду с чистым палладием могут быть успешно использованы как эффективные материалы для очистки и хранения атомарного водорода.

**Ключевые слова:** гомогенные сплавы систем Cu–Pd и Ag–Pd, атомарный водород, катодная инжекция и анодная экстракция, твердофазная диффузия, фазограничный обмен, катодно-анодная хроноамперометрия, характеристики водородопроницаемости

**DOI:** 10.31857/S0424857021020055

### ВВЕДЕНИЕ

Электрокатализаторы реакции выделения водорода, проявляющие превосходную активность, достаточно распространены, однако имеется ряд проблем, связанных с их применением в кислой среде. Прежде всего, эксплуатация таких электрокатализаторов ограничивается высокой склонностью к коррозии электродов электролизера, а также загрязнением полученного газообразного водорода кислотными парами. Напротив, производство меньших количеств пара, причем при более низком давлении, является преимуществом щелочных электролитов. Такие системы, к тому же, обладают более высокой стабильностью и в коррозионном плане [1].

В качестве катализаторов для очистки водорода от примесей используют как правило мембраны на основе металлического палладия. Ограничивающим фактором широкого применения таких мембран является их склонность к водородному охрупчиванию, причем как при воздействии высокой концентрации H<sub>2</sub>, так и после многократных циклов поглощения и десорбции водорода. В процессе поглощения водорода атомы H неупорядоченно занимают октаэдрические междоузлия в кристаллической решетке палладия [2]. Отмечено [3], что при атомном отношении H/Pd ~ 0.06 доминирующей является α-фаза системы Pd–H,

которая представляет собой идеальный разбавленный твердый раствор водорода в палладии [4].

Для снижения эффекта водородного охрупчивания палладий легируют другими металлами, такими как Ag, Cu, Fe, Ni, Pt и Y [5]. Особый интерес, в частности, представляют гомогенные сплавы систем Cu–Pd и Ag–Pd.

Сплав Cu–Pd с избытком Pd характеризуется проницаемостью при поглощении водорода в междоузлиях и устойчивостью к отравлению сульфидами [6]. Показано [7], что максимальная растворимость атомарного водорода в тонких пленках Cu, Pd-сплавов с ГЦК-решеткой уменьшается по мере роста концентрации меди. Сплавы палладия с серебром также обладают высокой селективностью и проницаемостью по отношению к водороду при комнатной температуре, что делает их перспективным материалом для изготовления диффузионных мембран [2]. Сплавы системы Ag–Pd, характеризующиеся высоким содержанием Pd, также способны абсорбировать водород [8]. Водород, абсорбированный сплавами Ag–Pd, существует в двух фазах α и β, подобно чистому палладию, при этом сплав Ag<sub>77</sub>Pd имеет наименьшее несоответствие параметров решетки фаз α и β. Последнее связано с тем, что кристаллическая решетка палладия уже расширена атомами серебра, а потому в меньшей степени под-

вергается водородному охрупчиванию, в связи с чем механическая прочность диффузионных мембран на основе таких сплавов значительно повышается [9]. Сплавы системы Ag–Pd с  $X_{\text{Ag}} \sim 23$  мас. % характеризуются максимальным значением проницаемости водорода, прежде всего из-за стимулирующего воздействия серебра на растворимость атомарного водорода [10].

Цель исследования — установление кинетики выделения водорода и исследование водородопроницаемости на палладии и его бинарных сплавах с медью и серебром в щелочной среде, а также выявление роли природы электроотрицательного компонента на водородопроницаемость таких сплавов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы компактные поликристаллические электроды систем Cu–Pd и Ag–Pd с  $X_{\text{Pd}} = 15, 30, 40, 50, 60$  и 80 ат. %, изготовленные из Pd (99.9 мас. %), Cu (99.99 мас. %) и Ag (99.99 мас. %). Известно [11], что как медь, так и серебро образуют с палладием непрерывные ряды твердых растворов замещения во всем диапазоне концентраций.

Сплавы с палладием готовили прямым сплавлением в предварительно вакуумированной и заполненной аргоном (1.2 атм) индукционной вольфрамовой печи в тиглях из BeO. Сплавы с высоким содержанием палладия (>50 ат. %) нагревали до 1893 К, с меньшим — до 1723 К. Затем тигли охлаждали 40 мин на воздухе до температур 1473 и 1373 К, соответственно, после чего сплавы закаливали в воду.

Химический состав сплавов контролировали рентгеновским спектрометром СПАРК. Все полученные сплавы, согласно диаграммам состояния соответствующих систем, температуре отжига и режиму закалки, представляли мелкокристаллические твердые растворы, что подтверждено металлографически; степень упорядоченности твердых растворов не определяли.

Для изготовления электродов металлы и сплавы механически разрезали, шлифовали и армировали в оправу из эпоксидной смолы. Полученные электроды имели толщину от 3 до 5 мм.

Эксперименты проведены в стеклянной трехэлектродной ячейке с использованием платинового электрода — в качестве вспомогательного, а хлоридсеребряного электрода — в качестве электрода сравнения. Перед проведением поляризационных измерений в 0.1 М КОН (х. ч.) осуществляли деаэрирование растворов путем барботажа аргона (х. ч.) в течение 30 мин. Поверхность электродов предварительно подвергали зачистке суспензией MgO в воде, полировке на натуральной замше, обезжириванию этанолом и промывке дистиллированной водой. В электрохимических из-

мерениях использован потенциостат ИРС-Com-раст с компьютерным управлением. Все потенциалы приведены относительно ст. в. э., а токи отнесены к единице истинной поверхности сплавов, найденной по [12].

С целью удаления с поверхности следовых количеств оксидов, перед получением циклических вольтамперограмм исследуемый электрод выдерживали в растворе при потенциале предподготовки  $E_{\text{пп}} = -0.60$  В в течение 500 с. Вольт-амперные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме при скорости сканирования потенциала  $v = 5$  мВ/с от значения  $E_{\text{пп}}$  в катодную область, а затем переключали развертку потенциалов в анодную область. Границами  $i, E$ -зависимостей являлись предельные токи выделения водорода и кислорода.

При получении вольтамперограмм с разными скоростями сканирования потенциала предварительно осуществляли наводороживание электродов при потенциале  $E_c = -0.90$  В, продолжительность процесса наводороживания  $t_c$  составляла 3 и 5 с. Скорость сканирования потенциала варьировали в диапазоне 0.5–100 мВ/с. После процедуры наводороживания химический состав, а также микроструктура образцов практически не изменялись.

Для нахождения параметров инъекции и экстракции атомарного водорода использовали метод ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии [13]. Перед получением каждой хроноамперограммы на рабочий электрод, с целью стандартизации его поверхности, в течение 500 с подавали потенциал  $E_{\text{пп}}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установление кинетики выделения водорода проводили методом циклической вольтамперометрии, примеры циклограмм представлены на рис. 1.

На анодной ветви циклических вольтамперограмм как палладия, так и бинарных сплавов с содержанием  $X_{\text{Pd}} \geq 50$  ат. % прослеживается характерный пик тока, который относится к процессу ионизации атомарного водорода в области потенциалов от  $-0.60$  до  $0.20$  В. Отметим, что пик ионизации водорода для сплавов системы Cu–Pd расположен отрицательнее, чем у сплавов системы Ag–Pd.

По мере увеличения содержания серебра в Ag, Pd-сплавах наблюдается смещение пика ионизации водорода в область более положительных потенциалов, в то время как для Cu, Pd-сплавов данный пик практически не изменяет своего положения. Снижение амплитуды анодного пика на сплавах систем Cu–Pd и Ag–Pd свидетельствует о более высокой скорости ионизации атомарного водорода на чистом палладии. Последнее

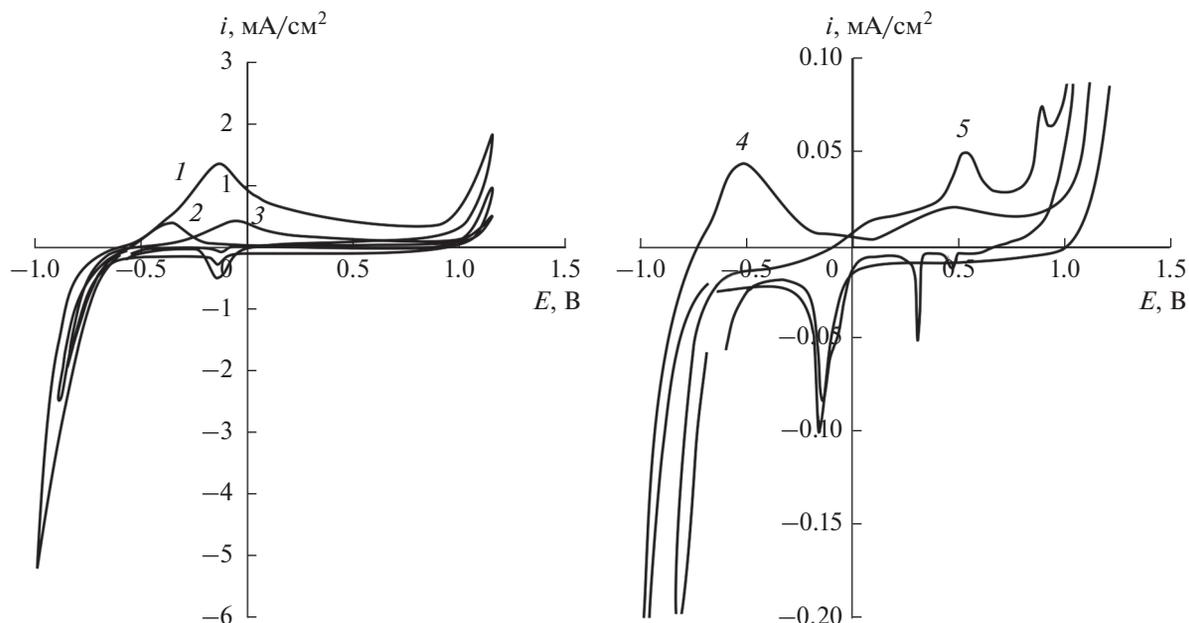


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pd (1), Cu80Pd (2), Ag80Pd (3), Cu50Pd (4) и Ag50Pd (5) в 0.1 М КОН со скоростью сканирования потенциала 5 мВ/с.

может быть связано как с затрудненной адсорбцией гидроксид-ионов на поверхности сплавных электродов, так и с образованием оксидных соединений меди и серебра, блокирующих активные участки поверхности и вызывающих анодную пассивацию [14]. Немаловажно, что уже при  $X_{Pd} = 60$  ат. % пик ионизации водорода на сплавах выражен значительно слабее, а также наблюдается искажение формы пика, связанное с конкурирующим процессом окисления меди или серебра. Для сплавов с низким содержанием палладия ( $X_{Pd} \leq 30$  ат. %) пик ионизации водорода не выявляется.

При смещении потенциала в область более положительных значений на Pd и сплавах с  $X_{Pd} = 80$  ат. % слабо проявляется область образования оксида палладия в диапазоне от 0.20 до 0.80 В. У сплавов с  $X_{Pd} \leq 60$  ат. % данная область практически исчезает, поскольку окисление электроотрицательного компонента начинает подавлять этот процесс. На катодной ветви вольтамперограмм, полученных как на палладии, так и его гомогенных сплавах, наблюдается катодный пик восстановления оксида PdO, который на Pd зафиксирован при  $E = -0.22$  В [15].

Если у медно-палладиевых электродов с  $X_{Pd} \leq 50$  ат. % наблюдается один пик окисления меди, расположенный при потенциале около 0.40 В, то серебряно-палладиевые сплавы характеризуются появлением двух анодных пиков — в диапазоне потенциалов от 0.43 до 0.74 В, а также от 0.89 до 0.91 В. Данные пики соответствуют, предположительно, окислению металлического серебра и по-

следующему доокислению  $Ag_2O$ . Кроме того, на вольтамперограммах сплавов  $Ag_{40}Pd$  и  $Ag_{15}Pd$  выявлен предпик при 0.52 и 0.61 В, соответственно, предположительно связанный с формированием  $AgOH$  [16]. Отметим, что на катодной ветви вольтамперограмм зафиксированы пики, отвечающие лишь восстановлению  $AgO$  (~0.50 В) и  $Ag_2O$  (~0.32 В). Потенциалы катодных и анодных пиков, характерных для сплава  $Ag_{15}Pd$ , практически полностью соотносятся с потенциалами аналогичных пиков для чистого серебра [14].

С целью уточнения деталей процесса выделения водорода на сплавах, получены серии вольтамперограмм с разной скоростью сканирования потенциала, а также при времени наводороживания  $t_c = 3$  и 5 с. Полученные данные показывают, что на всех исследуемых образцах с увеличением скорости сканирования потенциала происходит как рост пика ионизации  $i_n^a$ , так и его смещение в область более положительных значений. Кроме того, на сплавах системы Ag—Pd наблюдается расщепление анодного пика на несколько более мелких, что может указывать на образование различных форм кислородсодержащих частиц [17]. Обработка данных вольтамперометрии всегда проводилась по первому анодному пику, который по потенциалам соответствует процессу ионизации атомарного водорода.

Экспериментальные  $i, E$ -кривые как для палладия, так и его гомогенных сплавов перестроены в критериальных координатах  $i_n^a - v^{1/2}$ ; полученные зависимости хорошо линейризуются и экс-

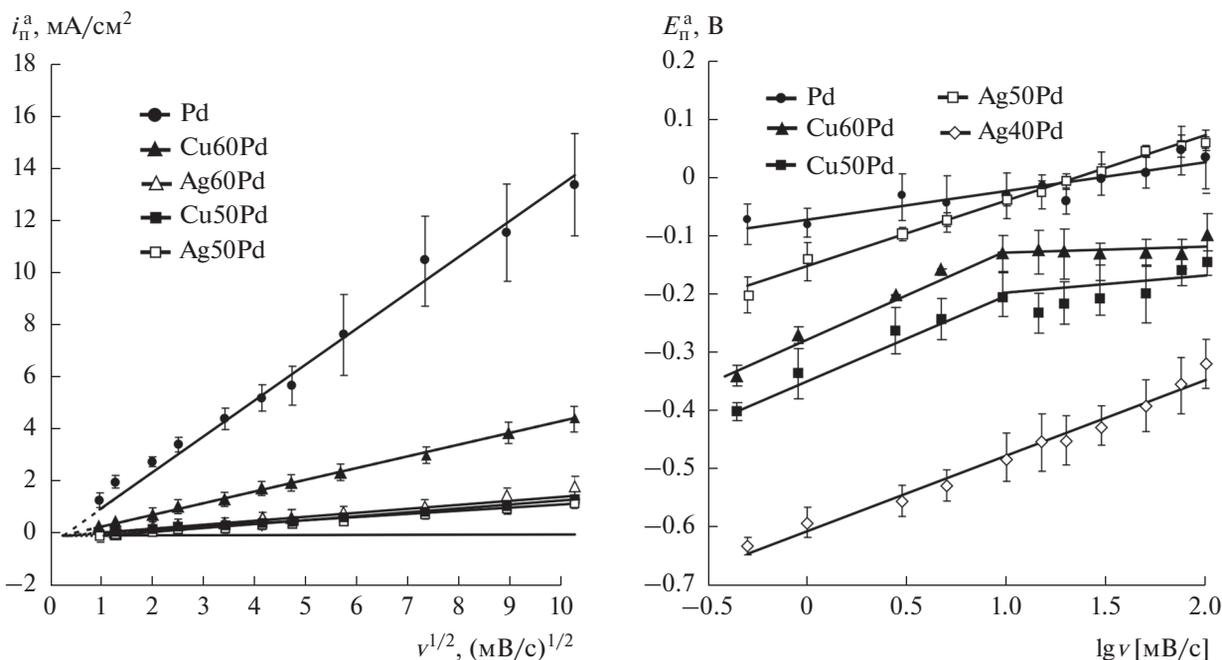


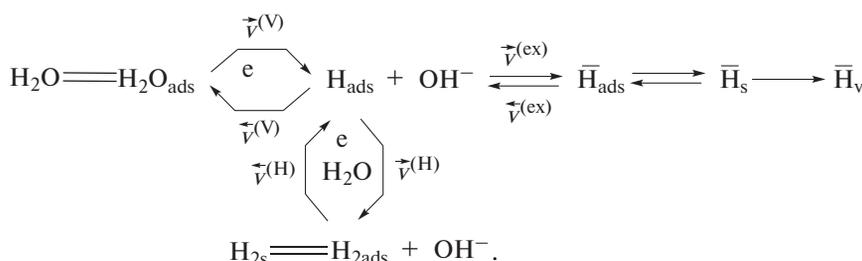
Рис. 2. Линейризованные вольтамперограммы в критериальных координатах для Pd, Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов в растворе 0.1 М КОН при  $t_c = 3$  с.

траполируются в начало координат (рис. 2). Не исключено, что процесс ионизации водорода осложнен твердофазной диффузией.

Зависимости потенциала пика ионизации  $E_p^a$  от  $\lg v$  также являются линейными, причем для всех исследуемых электродов системы Ag–Pd. Это свидетельствует о необратимости электрохимической стадии ионизации атомарного водорода. Для Cu, Pd-сплавов  $E_p^a, \lg v$ -зависимости имеют перегиб, а по мере увеличения скорости сканирования потенциала зависимость  $E_p^a$  от  $\lg v$  вообще исчезает. Значения наклонов  $dE_p^a/d\lg v$ , найденные для чистого палладия и сплава Ag80Pd, близки и составляют 0.049 и 0.042 В, соответственно, что скорее отвечает одноэлектронному процессу переноса заряда. Величина параметра  $dE_p^a/d\lg v$  для сплавов с  $X_{Pd} \leq 60\%$  изменяется в диапазоне 0.091–0.122 В. Вероятно, это свидетельствует о том, что в данном случае кинетика процесса переноса заряда осложнена образованием оксидных форм меди и серебра. Зависимость пика иониза-

ции  $E_p$  от скорости сканирования  $v$  указывает на необратимый характер электрохимической стадии  $H_s \rightarrow H^+$ ; тогда как перегиб и исчезновение зависимости  $E_p$  от  $v$  говорит о смене механизма процесса. Речь может идти либо об изменении природы области, в которой локализован массоперенос, либо о смене контроля реакции; более детально этот аспект проблемы не изучался. Отметим, что токи ионизации водорода на сплавах меньше, чем на палладии, поэтому уже сказывается влияние кинетики ионизации водорода на общий ток. Здесь процесс, по-прежнему, контролируется диффузией H в сплаве.

Аналогичные зависимости наблюдаются и в случае, когда период наводороживания  $t_c = 5$  с. Здесь также наблюдается линейризация  $i_p^a, v^{1/2}$ -зависимости с экстраполяцией в начало координат, что в значительной мере подтверждает предложенный в [13] механизм процесса, который для щелочной среды может быть представлен следующим образом:



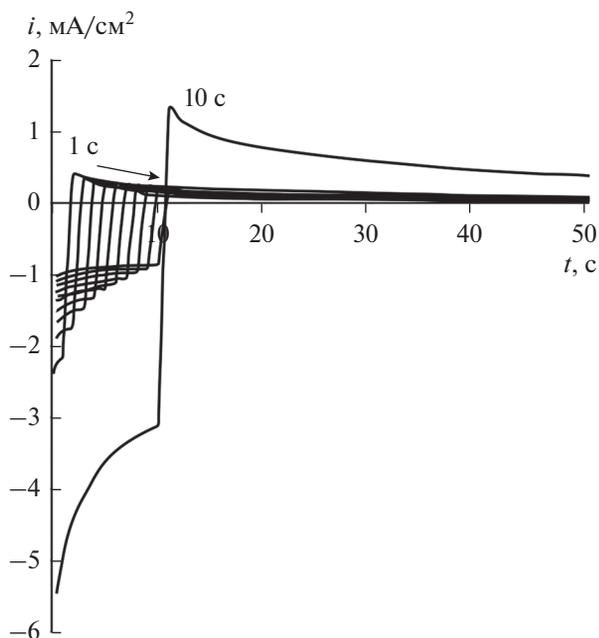


Рис. 3. Пример двухступенчатой хроноамперограммы, полученной на сплаве  $\text{Ag}_{80}\text{Pd}$  в растворе 0.1 М  $\text{KOH}$ , при  $t_c = 1-10$  с.

Здесь индексы V и H в обозначениях скорости реакции соответствуют стадиям Фольмера (Volmer) и Гейровского (Heyrovsky), тогда как стадии обмена и адсорбции обозначены индексами “ex” и “ads” соответственно;  $\bar{N}_s$  – атом водорода, находящийся в подповерхностном слое металла.

Сравнивая результаты, полученные ранее на  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$ - и  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$ -электродах в кислой среде [17], можно заключить, что при смене среды электролита механизм процессов внедрения и ионизации атомарного водорода в целом сохраняется. Осложнения в щелочной среде связаны с оксидообразованием электроотрицательного компонента в сплаве.

Изучение процессов внедрения и экстракции атомарного водорода, а также расчет параметров водородопроницаемости на палладии и его сплавах осуществляли путем получения и обработки двухступенчатых катодно-анодных хроноамперограмм. На  $i, t$ -зависимостях (рис. 3) с увеличением времени наводороживания наблюдается линейное уменьшение амплитуд токов как на катодных, так и анодных ветвях хроноамперограмм. Возможно, что указанное явление возникает в результате адсорбции кислородсодержащих частиц, прежде всего  $\text{OH}$ , затрудняющих ионизацию атомарного водорода с поверхности. В ходе получения серии хроноамперограмм с разным временем наводороживания промежуточная зачистка поверхности электродов не проводилась, что приво-

дило к накоплению адсорбированных частиц и, как следствие, к торможению процессов ионизации и внедрения водорода.

Для подтверждения данного предположения, двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы получали далее только при  $t_c = 10$  с, у которых амплитуды катодного и анодного токов оказались значительно выше, чем для 10 с при последовательной регистрации. С увеличением содержания меди и серебра в сплаве происходит снижение скорости ионизации атомарного водорода, причем как в катодной, так и в анодной областях, что вполне закономерно и согласуется с вольт-амперными зависимостями.

Катодные хроноамперограммы, полученные для времени наводороживания  $t_c = 10$  с, спрямляли в координатах  $i_c - t_c^{-1/2}$  и  $i_c - t_c^{1/2}$  (рис. 4) [18]. Для всех исследуемых систем данные зависимости имеют линейный вид, но не экстраполируются в начало координат. Последнее свидетельствует о том, что регистрируемый катодный ток скорее всего складывается из нескольких составляющих, а именно – тока разряда молекул воды и предельного тока диффузии атомов H в глубь металлической фазы.

Используя теоретическую модель, развитую в [18] для электродов полубесконечной толщины, проводили математическую обработку катодных хроноамперограмм с целью получения кинетических и диффузионных параметров. Математическое моделирование позволяет рассчитать следующие параметры:  $i_c(0)$  и  $i_c^\infty$  – начальный и стационарный катодный ток, соответственно, константы скоростей  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  реакций внедрения и ионизации, а также константу равновесия  $K = \bar{k}/\bar{k}$ . Параметр, характеризующий твердофазную диффузию – коэффициент водородопроницаемости, является комплексной характеристикой  $K_D = D^{1/2}\Delta c_H$ ; отдельно найти коэффициент диффузии  $D$  и изменение концентрации  $\Delta c_H$  атомарного водорода в сплаве, в рамках используемой модели не представляется возможным. Параметры водородопроницаемости для  $\text{Pd}$ ,  $\text{Cu-Pd}$  и  $\text{Ag-Pd}$  сплавов, рассчитанные по катодным спадам тока, представлены в табл. 1.

Исходя из полученных данных, отметим, что значения практически всех экспериментально найденных параметров снижаются с увеличением содержания электроотрицательного компонента в сплаве. Исключение составляет константа водородопроницаемости  $K_D$  для сплава  $\text{Ag}_{80}\text{Pd}$ , величина которой превышает значение, полученное для чистого палладия. Данное явление, по всей видимости, объясняется максимальной проницаемостью и растворимостью водорода в кристал-

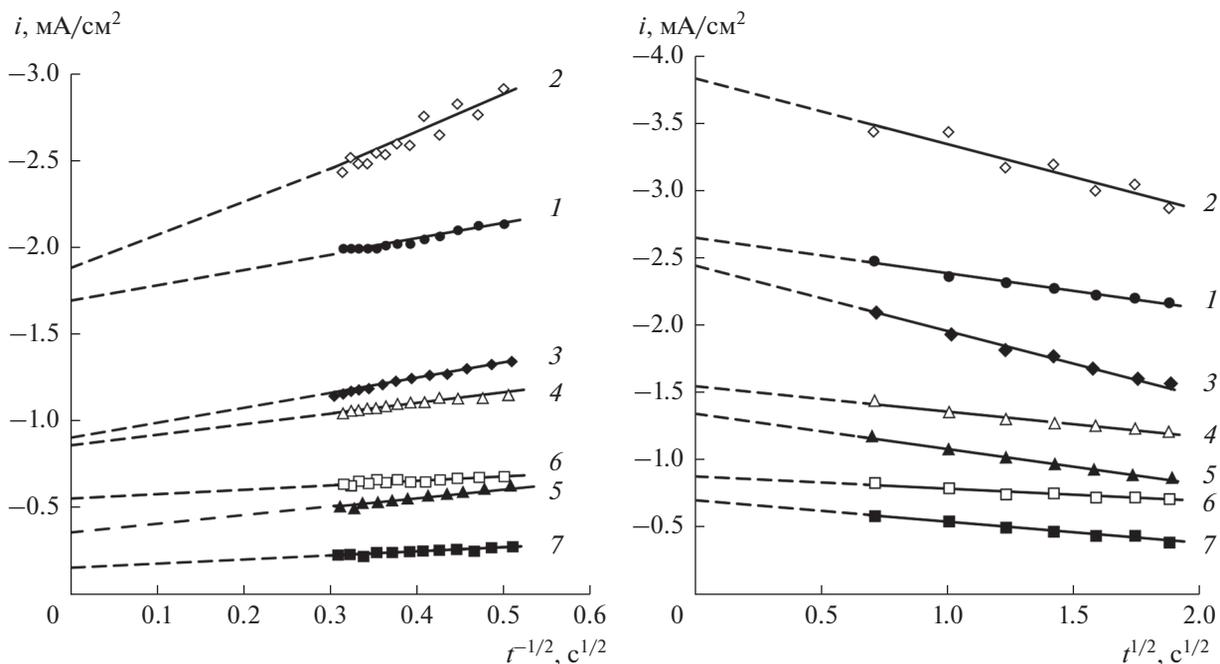


Рис. 4. Линеаризованные в критериальных координатах [18] катодные хроноамперограммы для Pd (1) и сплавов Ag80Pd (2), Cu80Pd (3), Ag60Pd (4), Cu60Pd (5), Ag50Pd (6) и Cu50Pd (7) при времени наводороживания  $t_c = 10$  с.

лической решетке сплава Ag77Pd [2]. В то же время константа скорости процесса экстракции  $\bar{k}$  в системе Cu–Pd практически не изменяется в пределах ошибки. Аналогичным образом, с привлечением теоретического моделирования [18], проанализированы и анодные спады тока.

Коэффициенты водородопроницаемости, рассчитанные по наклону как линейных участков анодных хроноамперограмм  $K_D(i_a)$ , так и хронокулонограмм  $K_D(q_a)$ , также имеют максимальное значение для сплава с содержанием палладия

80 ат. % (рис. 5). Следует отметить, что значения коэффициентов водородопроницаемости, рассчитанные по анодным спадам тока, почти на два порядка превышают аналогичные значения, полученные по катодным спадам. Данное различие может быть связано с эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов.

Таким образом, можно заключить, что по мере увеличения концентрации палладия в сплавах системы Cu–Pd зависимость большинства параметров водородопроницаемости монотонно растет.

Таблица 1. Характеристики процесса инъекции атомарного водорода в палладий, а также в сплавы Cu–Pd (числ.) и Ag–Pd (знам.), полученные в 0.1 М КОН

$X_{Pd}$ , ат. %	$i_c^\infty$ , mA/cm <sup>2</sup>	$i_c(0)$ , mA/cm <sup>2</sup>	$K_D \times 10^9$ , моль/(см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup> )	$\bar{k} \times 10^8$ , моль/(см <sup>2</sup> с)	$\bar{k} \times 10^4$ , см/с	$K \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
100	$2.39 \pm 0.32$	$4.95 \pm 1.21$	$32.17 \pm 10.05$	$3.84 \pm 1.21$	$3.82 \pm 0.05$	$11.87 \pm 4.64$
80	$0.52 \pm 0.24$	$1.96 \pm 0.42$	$20.53 \pm 5.69$	$2.39 \pm 0.75$	$3.91 \pm 1.19$	$6.04 \pm 1.67$
	$1.91 \pm 0.15$	$3.65 \pm 0.12$	$36.19 \pm 3.67$	$2.99 \pm 0.47$	$2.65 \pm 0.30$	$10.40 \pm 1.41$
60	$0.08 \pm 0.02$	$1.47 \pm 0.37$	$11.81 \pm 2.78$	$1.79 \pm 0.52$	$4.74 \pm 4.18$	$3.37 \pm 0.79$
	$1.17 \pm 0.35$	$1.36 \pm 0.31$	$9.31 \pm 2.40$	$0.76 \pm 0.22$	$0.93 \pm 0.06$	$2.51 \pm 0.65$
50	$0.04 \pm 0.01$	$0.54 \pm 0.13$	$6.32 \pm 1.97$	$0.67 \pm 0.21$	$3.79 \pm 0.24$	$1.77 \pm 0.55$
	$0.63 \pm 0.10$	$0.96 \pm 0.14$	$7.54 \pm 1.77$	$0.58 \pm 0.12$	$0.26 \pm 0.03$	$2.23 \pm 0.32$
40	$0.02 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.10$	$4.80 \pm 1.60$	$0.30 \pm 0.05$	$3.82 \pm 0.32$	$1.35 \pm 0.45$
	$0.07 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.10$	$0.07 \pm 0.03$	$0.14 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.05$

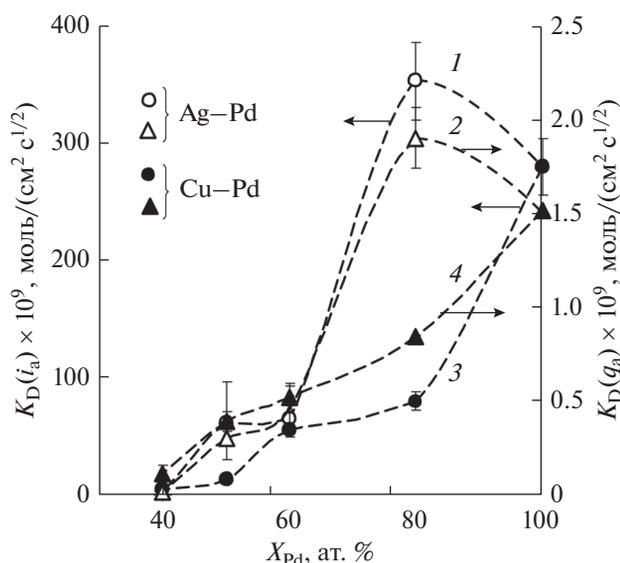


Рис. 5. Зависимость коэффициентов водородной проницаемости от содержания Pd в сплаве, рассчитанные по анодным хроноамперограммам (1), (3) и хронокулонограммам (2), (4).

В то же время для сплавов систем Ag–Pd с содержанием  $X_{Pd} = 80$  ат. % наблюдается экстремум коэффициента водородопроницаемости, природа которого пока не ясна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение гомогенных сплавов систем Cu–Pd и Ag–Pd в ходе катодной реакции выделения водорода в щелочной среде. Найдено, что по мере введения небольших количеств серебра (<20 ат. %) в кристаллическую решетку палладия наблюдается рост скорости ионизации атомарного водорода, однако при  $X_{Ag} > 20$  ат. % происходит подавление этого процесса, предположительно вследствие оксидообразования серебра. Добавка меди в палладий приводит к подавлению ионизации уже во всем интервале составов.

Механизм выделения водорода при переходе от Pd к его гомогенным сплавам с содержанием электроотрицательного компонента (меди или серебра) до 60 ат. % остается неизменным. Контролирующей стадией в кинетике выделения водорода на сплавах палладия в растворе 0.1 М КОН является электрохимическая стадия ионизации атомарного водорода, которая осложнена его диффузией в твердой фазе.

Параметры водородопроницаемости максимальны в сплаве системы Ag–Pd с  $X_{Ag} = 20$  ат. %. Лучшими свойствами, с точки зрения водородопроницаемости, обладают сплавы с высоким содержанием палладия. Такие сплавы, по всей видимости, могут быть использованы как эффек-

тивные материалы для очистки и хранения атомарного водорода.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J.-W., Pan, L., Zhang, X., and Zou, J.-J., Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Adv. Sci.*, 2017, vol. 5.
2. Бугаев, А.Л., Гуда, А.А., Дмитриев, В.П., Ломашенко, К.А., Панкин, И.А., Смоленцев, Н.Ю., Солдатов, М.А., Солдатов, А.В. Динамика наноразмерной атомной и электронной структуры материалов водородной энергетики при реалистичных технологических условиях. *Инженерный вестник Дона*. 2012. Т. 4. С. 89. [Bugayev, A.L., Guda, A.A., Dmitriev, V.P., Lomashchenko, K.A., Pankin, I.A., Smolentsev, N.YU., Soldatov, M.A., and Soldatov, A.V. Dinamika nanorazmernoj atomnoj i elektronnoj struktury materialov vodorodnoj energetiki pri realistichnyh tekhnologicheskikh usloviyah, *Inzhenernyj vestnik Dona* (in Russian), 2012, vol. 4, p. 89.]
3. Lewis, F.A., *The Hydrogen Palladium System*, London, Academic Press, 1967, 178 p.
4. Yun, S. and Ted Oyama, S., Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 375, p. 28.
5. Sharma, R. and Sharma, Ya., Hydrogen permeance studies in ordered ternary Cu–Pd alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 14885.
6. Martin, M.H., Galipaud, J., Tranchot, A., Roué, L., and Guay, D., Measurements of hydrogen solubility in  $Cu_xPd_{100-x}$  thin films, *Electrochim. Acta.*, 2013, vol. 90, p. 615.
7. Sharma, B. and Kim, J.-S., Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, vol. 42, p. 25446.
8. Lukaszewski, M., Klimek, K., and Czerwinski, A., Microscopic, spectroscopic and electrochemical characterization of the surface of Pd–Ag alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 637, p.13.
9. Amandusson, H., Ekedahl, L.-G., and Dannetun, H., Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes, *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 193, p.35.
10. Uemiya, S., Matsuda, T., and Kikuchi, E., Hydrogen permeable palladium–silver alloy membrane supported on porous ceramics, *J. Membr. Sci.*, 1991, vol. 56, p. 315.
11. Ghosh, G., Kantner, C., and Olson, G. B., Thermodynamic modeling of the Pd–X (X = Ag, Co, Fe, Ni) systems, *J. Phase Equilib.*, 1999, vol. 20, p.295.
12. Щерблыкина, Г.Е., Бобринская, Е.В., Введенский, А.В. Определение истинной поверхности металлов и сплавов комбинированным электрохимическим. *Защита металлов*. 1998. Т. 34. С. 11. [Shcheblykina, G.E., Bobrinskaya, E.V., and Vvedenskii, A.V., Determination of real surface area of

- metals and alloys by a combined electrochemical method, *Prot. Met.*, 1998, vol. 34, p. 6.]
13. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Береди́на, И.П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. С. 40. [Morozova, N.B., Vvedensky, A.V., and Beredina, I.P., Phase boundary exchange and nonstationary diffusion of atomic hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd alloys. II. Experimental data, *Prot. Metals and Phys. Chem. Surf.*, 2015, vol. 51, p. 72.]
  14. Лесных, Н.Н., Тутукина, Н.М., Маршаков, И.К. Влияние сульфат- и нитрат-ионов на пассивацию и активацию серебра в щелочном растворе. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2008. Т. 44. С. 472. [Lesnykh, N.N., Tutukina, N.M., and Marshakov, I.K., The effect of sulfate and nitrate ions on the passivation and activation of silver in alkaline solutions, *Prot. Metals and Phys. Chem. Surf.*, 2008, vol. 44, p. 437.]
  15. Salvarezza, R.C., Montemayor, M.C., Fatas, E., and Arvia, A.J., Electrochemical study of hydrogen absorption in polycrystalline palladium, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 313, p. 291.
  16. Kunze, J., Strehblow, H.-H., and Staikov, G., In situ STM study of the initial stages of electrochemical oxide formation at the Ag (111)/0.1 M NaOH (aq) interface, *Electrochem. Comm.*, 2004, vol. 6, p. 132.
  17. Бобринская, Е.В., Введенский, А.В., Кращенко, Т.Г. Адсорбция кислорода и электрокатализ на золоте в щелочной среде: состояние проблемы. *Конденсир. среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. С. 381. [Bobrinskaya, E.V., Vvedenskii, A.V., and Krashchenko, T.G., Oxygen adsorption and electrocatalysis on gold in alkaline medium: state of the problem, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy.*, 2014, vol. 16, p. 381 (in Russian).]
  18. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Береди́на, И.П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. С. 573. [Morozova, N.B., Vvedenskii, A.V., and Beredina, I.P., The phase-boundary exchange and the non-steady-state diffusion of atomic hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd alloys. Part I. Analysis of the model, *Prot. Metals and Phys. Chem. Surf.*, 2014, vol. 50, p. 699.]

УДК 541.183.12:541.135

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ БИПОЛЯРНОЙ МЕМБРАНЫ И ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА РЕКУПЕРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА НАТРИЯ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Н. В. Ковалев<sup>а</sup>, Т. В. Карпенко<sup>а</sup>, Н. В. Шельдешов<sup>а, \*</sup>, В. И. Заболоцкий<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

\*e-mail: sheld\_nv@mail.ru

\*\*e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 11.05.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 19.06.2020 г.

Методом частотного спектра электрохимического импеданса исследованы характеристики биполярной мембраны аМБ-2м, содержащей каталитически активный в реакции диссоциации воды ионполимер с фосфорнокислотными группами. Исследование выполнено в системе 0.1 М азотная кислота–0.1 М гидроксид натрия. Показано, что сопротивление биполярной области мембраны аМБ-2м более чем на порядок меньше, чем сопротивление биполярных областей промышленных мембран МБ-1 и МБ-2. Исследован процесс получения азотной кислоты и гидроксида натрия из 0.5 М раствора нитрата натрия, а также из 0.5 М раствора нитрата натрия в присутствии 0.75 М борной кислоты в электродиализном аппарате с трехкамерными элементарными ячейками, состоящими из катионообменной мембраны Ralex СМН, биполярной мембраны аМБ-2м и анионообменной мембраны Ralex АМН. Показано, что электрохимические характеристики (выход по току, удельные энергозатраты и удельная производительность) практически не изменяются в присутствии борной кислоты, а ее перенос в кислотные и щелочные камеры электродиализатора не превышает 7%. Предложен вероятный механизм переноса борной кислоты и боратных ионов через ионообменные мембраны в щелочную и кислотную камеры.

*Ключевые слова:* биполярная ионообменная мембрана, электрохимический импеданс, вольт-амперная характеристика, электродиализ, нитрат натрия, азотная кислота, гидроксид натрия, борная кислота

DOI: 10.31857/S0424857021020067

### ВВЕДЕНИЕ

Бор в окружающей среде содержится в геотермальных водах, подземных водах, в морской и речной воде [1, 2]. Источниками поступлений соединений бора в гидросферу, атмосферу и биосферу являются как природные процессы, так и антропогенные факторы [2]. Являясь жизненно необходимым микроэлементом для человеческого организма, в больших количествах он токсичен, поэтому Всемирная организация здравоохранения, Российская Федерация и Европейский союз установили максимальное допустимое содержание бора в питьевой воде равным 0.5 мг/л [3], 0.5–0.3 мг/л [4, 5] и 1 мг/л соответственно [3]. Соединения бора применяются в различных отраслях промышленности: при производстве стекла, эмали, керамики, синтетических моющих

средств, ингибиторов коррозии, микроудобрений, в атомной энергетике [2]. Его соединения содержатся в технологических отходах таких производств, особенно велика его концентрация в некоторых типах жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Утечка соединений бора из хранилищ таких отходов в окружающую среду недопустима, так как избыточное содержание бора оказывает негативное влияние на экосистемы [6–10].

Анализ процессов удаления бора из вод с большим его содержанием с целью получения питьевой воды показал, что только традиционные методы удаления бора, такие как коагуляция, осаждение и фильтрация [11], для этого не достаточны. Использование мембранных методов (обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации, электродиализа) в сочетании с традиционными методами [12–26] позволяет снизить концентра-

цию бора до безопасного уровня. Достичь снижения содержания бора в получаемой воде удается при условии регулирования рН воды для того, чтобы при рН в диапазоне 8.5–11, когда он находится в форме аниона, удалить его из воды электродиализом через анионообменную мембрану [13–16] или предотвратить его проникновение в пермеат при использовании баромембранных методов [14, 18–20]. Другим методом предотвращения переноса соединений бора в пермеат является связывание их в комплекс с гидроксилсодержащими полимерами [12, 24], сорбция на микросферических сорбентах с последующей микрофльтрацией [24], или в эфиры борной кислоты [23]. Для получения воды с малым содержанием бора из морской воды можно использовать мембранную дистилляцию [26]. Селективное выделение из воды однозарядных борсодержащих анионов возможно в случае применения однозарядно-селективных анионообменных мембран [15]. Снижить содержания бора в воде, обессоленной методом обратного осмоса, позволяет использование борселективных анионообменников [17, 20, 22, 25]. Борную кислоту можно удалять из раствора методом доннановского диализа [21].

Методы, применяемые для получения обессоленной и питьевой воды из природных вод используются и для переработки ЖРО, как не содержащих соединения бора [27–29], так и борсодержащих [30–33]. Борсодержащие ЖРО, образующиеся на АЭС с водо-водяными энергетическими реакторами, в отличие от природных вод имеют значительно более сложный состав, так как содержат изотопы и в значительно более высоких концентрациях минеральные соли и соединения бора [34]. Есть два подхода к извлечению бора из ЖРО с помощью электродиализа. Первый подход связан с применением биполярного электродиализа и позволяет выделить и сконцентрировать из исходного раствора бор [35–38]. Для этого вначале в исходном растворе с помощью биполярных мембран (БПМ) повышают рН для перевода молекулярной формы борной кислоты в бораты, затем боратные анионы переносятся через анионообменную мембрану в кислотную камеру, где они переходят при взаимодействии с ионами водорода, генерируемыми биполярной мембраной, снова в борную кислоту, которую можно вторично использовать. Недостатком такого метода является низкий выход по току боратных анионов из-за конкурентного переноса других анионов, присутствующих в ЖРО. Другой подход связан с понижением рН ЖРО, удалением солей, не содержащих бор, из ЖРО и, тем самым, с получением раствора борной кислоты. Такой процесс проводят в электродиализных аппаратах с биполярными мембранами, мембранный пакет которых образован трехкамерными элементарными ячейками [39, 40]. При этом

из подкисленного раствора ЖРО, циркулирующего через солевые камеры аппарата, в котором бор находится в виде борной кислоты, удаляются соли, не содержащие бор. Из этих солей в соседних камерах каждой элементарной ячейки образуются кислоты и щелочи. В результате процесса получают полезные продукты (кислоты, щелочи, борную кислоту), которые можно повторно использовать. В основном технико-экономические характеристики такого процесса определяются электрохимическими характеристиками биполярных мембран.

Биполярные мембраны широко применяются в настоящее время для получения кислот и щелочей из солей [41]. Так процесс получения соляной кислоты и гидроксида натрия в электродиализаторе с гетерогенными биполярными мембранами был исследован в работах [42–47], серной кислоты и гидроксида натрия из сульфата натрия – в [48–51], азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия – в [50, 52], азотной кислоты и аммиака из солей аммония – в [53, 54], смеси азотной и фтороводородной кислот из нейтрализованных стоков, образующихся при травлении стали – в [55–57]. Получение органических кислот и оснований из продуктов биохимического синтеза исследовано в [58, 59].

Биполярные мембраны состоят из катионообменного слоя, анионообменного слоя и биполярной области, где локализуется область пространственного заряда (ОПЗ) и происходит реакция диссоциации молекул воды. Биполярные мембраны подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные БПМ имеют более высокие электрохимические характеристики, однако они дороже, чем гетерогенные. Обзор методов их получения и характеристики даны в [60, 61]. Гетерогенные биполярные мембраны дешевле и доступнее. Их получают методом горячего прессования или вальцеванием катионообменных и анионообменных мембран [62–64], а также нанесением методом полива раствора ионполимера с противоположно заряженными ионогенными группами на промышленные монополярные мембраны [65–67]. Для улучшения электрохимических свойств биполярных мембран в их биполярную область вносят каталитические добавки, которые ускоряют реакцию диссоциации молекул воды, среди них наибольшей активностью обладают ион-полимеры [65–69], гидроксиды и соли тяжелых металлов [70], оксид графена [71, 72] и металлоорганические комплексы [73].

В данной работе исследованы электрохимические характеристики модифицированной биполярной мембраны, содержащей ионполимер с каталитически активными в реакции диссоциации молекул воды фосфорнокислотными группами [70], а также процесс рекуперации азотной кисло-

**Таблица 1.** Типы исходных катионообменных и анионообменных мембран, используемых для производства промышленных биполярных мембран (МБ-1, МБ-2 и МБ-3), аналога промышленной мембраны МБ-2 (аМБ-2) и модифицированной биполярной мембраны аМБ-2м

Марка БПМ	Слой БПМ [62, 74]: Катионообменный слой Анионообменный слой Каталитическая добавка	Тип ионообменника [74]	Ионообменные группы в слоях [62, 63]	Толщина, мм [63]	Полная обменная емкость ионообменника, мг-экв./мл [75, 76]
МБ-1	МК-40	КУ-2	$-\text{SO}_3\text{H}$	1	1.8
	МА-40	ЭДЭ-10П	$\equiv\text{N}, =\text{NH}, -\text{NH}_2$		2.3
	—	—	—		—
МБ-2	МК-40	КУ-2	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.9	1.8
	МА-41	АВ-17	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		1.0–1.2
	—	—	—		—
МБ-3	МК-41	КФ-1	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	1	5 мг-экв./г [77]
	МА-41	АВ-17	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		1.0–1.2
	—	—	—		—
аМБ-2	Ralex СМН	—	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.66	—
	Ralex АМН	—	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		—
	—	—	—		—
аМБ-2м	Ralex СМН	—	$-\text{SO}_3\text{H}$	0.66	—
	Ralex АМН	—	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		—
	Каталитическая добавка	КФ-1	$-\text{PO}_3\text{H}_2$		5 мг-экв./г [77]

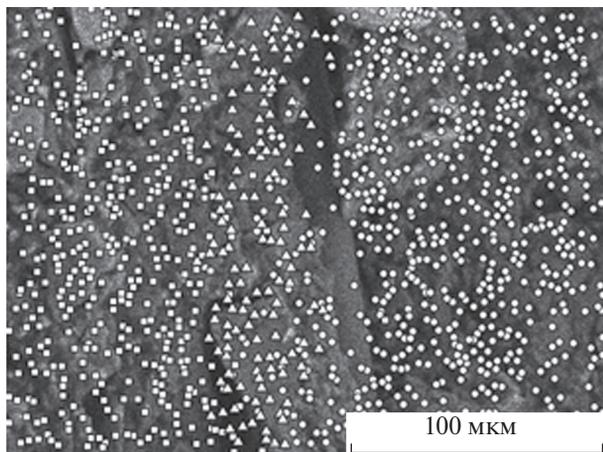
ты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия и из раствора нитрата натрия, содержащего борную кислоту.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве биполярной мембраны в данной работе использовалась полученная авторами данной работы модифицированная гетерогенная биполярная мембрана аМБ-2м (табл. 1). Эта мембрана была изготовлена методом горячего прессования гетерогенных мембран – катионообменной Ralex СМН и анионообменной Ralex АМН, причем перед прессованием на поверхность катионообменной мембраны наносился слой порошка ионополимера – катионообменника КФ-1, содержащего фосфорнокислотные группы [70]. Фосфорнокислотные группы, находясь в биполярной области мембраны, ускоряют реакцию диссоциации молекул воды [69] и снижают напряжения на биполярной мембране. Без внесения в биполярную область порошка катионообменника КФ-1 горячим прессованием гетерогенных мембран Ralex СМН и Ralex АМН получали аналог промышленной биполярной мембраны МБ-2 – биполярную мембрану аМБ-2. Эти мембраны в катионообменных слоях имеют одни и те же ионогенные группы – сульфогруппы, как и в ани-

онообменных слоях – одни и те же ионогенные группы – четвертичные аммониевые группы.

Для определения степени резкости перехода в модифицированной биполярной мембране аМБ-2м от катионообменного к анионообменному слою (биполярная область) были получены электронно-микроскопические снимки среза этой мембраны с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 7502. Образец исследуемой мембраны охлаждали в жидком азоте в течение 3–5 мин и разрезали стальным лезвием при температуре жидкого азота. Далее на срез в вакууме напыляли тонкий слой хрома толщиной 10 нм методом магнетронного напыления для предотвращения накопления электрического заряда на поверхности образца в процессе его электронно-микроскопического исследования. Методом локального рентгеноспектрального микроанализа было определено распределение ионов натрия и хлора, которые являются противоионами в катионообменном и анионообменном слоях, и атомов фосфора, содержащихся в ионогенных группах каталитической добавки, которая находилась в водородной форме (рис. 1). В биполярной области определяются контакты между частицами катионообменника (в том числе частицами каталитической добавки с фосфорнокислотными группами (рис. 1)) и частицами анионообменника. В



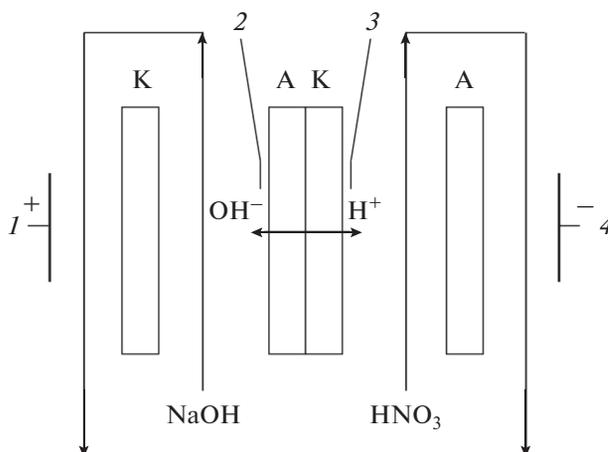
**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение скола bipolarной мембраны аМБ-2м в области bipolarной границы. Слева на снимке расположен катионообменный слой в натриевой форме, справа – анионообменный слой в хлоридной форме. В bipolarной области расположены частицы ионполимера, содержащие фосфорнокислотные группы в водородной форме. Присутствие атомов натрия (квадраты), фосфора (треугольники) и хлора (круги) установлено локальным рентгеноспектральным микроанализом.

области таких контактов и происходит реакция диссоциации молекул воды. О резкости перехода от катионообменного к анионообменному слою в bipolarной области свидетельствует отсутствие смещения зон, в которых находится катионообменник, каталитическая добавка и анионообменник (рис. 1).

Электрохимические характеристики bipolarной мембраны аМБ-2м (табл. 1) были исследованы в системе, содержащей 0.1 М HNO<sub>3</sub> и 0.1 М NaOH, методом электрохимического импеданса в четырехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 2). В качестве вспомогательных ионообменных мембран при измерении частотных спектров электрохимического импеданса использовались гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные мембраны МА-41 [74].

Измерения проводились в стационарном режиме при температуре 25 ± 2°С, как в отсутствие наложенного постоянного электрического тока, так и при его протекании через БПМ в режиме генерации ионов водорода и гидроксила.

Спектры импеданса получали с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N с модулем измерения частотного импеданса FRA32M в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0–2.6 А/дм<sup>2</sup>. Диапазон частот спектров электрохимического импеданса составлял от 0.1 до 1000000 Гц, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда переменного тока на мембране составляла 50 мВ.

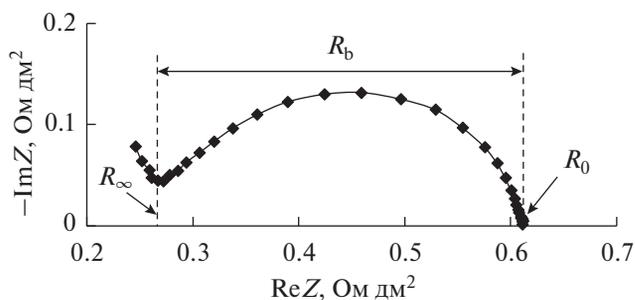


**Рис. 2.** Схема электрохимической ячейки для измерения частотных спектров электрохимического импеданса bipolarной мембраны. К – катионообменная мембрана МК-40; А – анионообменная мембрана МА-41; АК – исследуемая bipolarная мембрана, 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую bipolarную мембрану по постоянному и переменному току, 2 и 3 – потенциальные электроды для измерения разности потенциалов на мембране по переменному току.

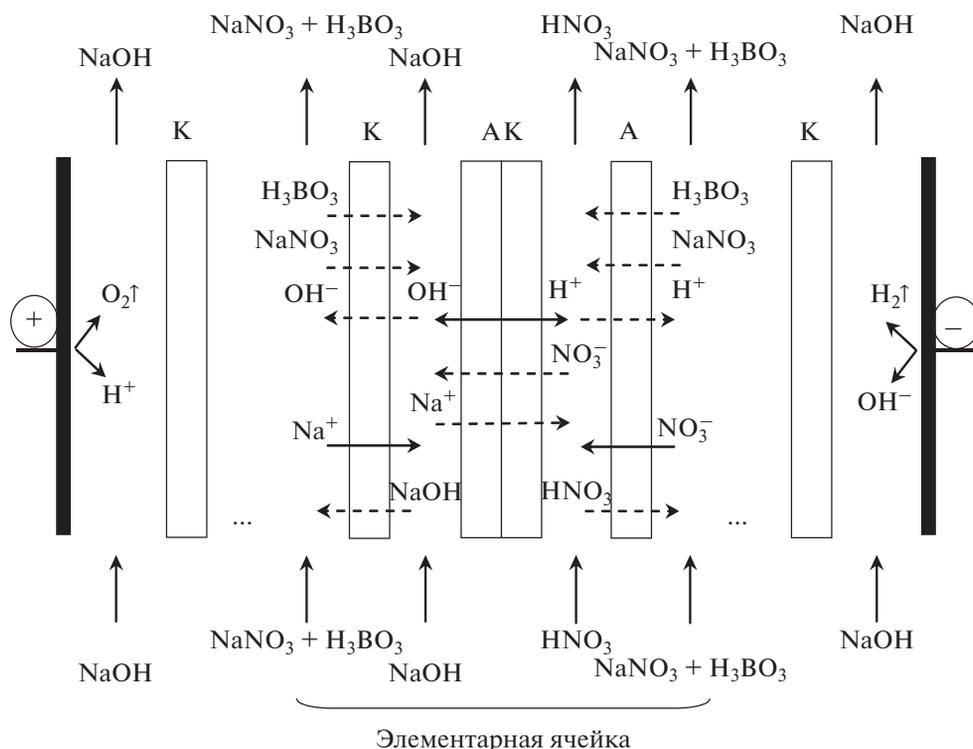
Частотный спектр электрохимического импеданса bipolarной мембраны имеет вид искаженного полукруга (рис. 3), абсцисса минимума в левой (высоочастотной) части которого на оси абсцисс определяет сопротивление, равное сумме сопротивлений монополярных (катионообменной и анионообменной) областей bipolarной мембраны и сопротивлений слоев растворов около мембраны ( $R_{\infty}$ ). Точка пересечения правой (низкочастотной) части спектра с осью абсцисс определяет сопротивление всей мембранной системы ( $R_0$ ).

Сопротивление bipolarной области  $R_b$  находили по разнице сопротивлений  $R_0$  и  $R_{\infty}$ , используя формулу (1):

$$R_b = R_0 - R_{\infty} \tag{1}$$



**Рис. 3.** Частотный спектр электрохимического импеданса bipolarной мембраны.



**Рис. 4.** Схема мембранного пакета электродиализного аппарата, предназначенного для получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия, а также из нитрата натрия в присутствии борной кислоты. На схеме также показаны потоки ионов и молекул, переносимых через мембраны при пропускании через аппарат электрического тока.

Перенапряжение биполярной области мембраны  $U_b$  находили по зависимости дифференциального сопротивления  $R_b$  от плотности электрического тока  $i$ , используя формулу (2) [78]:

$$U_b = \int_0^{i^*} R_b di. \quad (2)$$

Рассчитанные перенапряжения биполярной области использовали для построения парциальной по перенапряжению вольт-амперной характеристики биполярной области мембраны.

Исследование электродиализного процесса получения азотной кислоты и гидроксида натрия (рекуперация кислоты и щелочи) из нитрата натрия и раствора нитрата натрия, содержащего борную кислоту, проводилось в электродиализаторе-синтезатре (ЭДС-1), мембранный пакет которого содержал пять трехкамерных элементарных ячеек (рис. 4). Каждая элементарная ячейка ЭДС-1 включала в себя солевую, щелочную и кислотную камеры, разделенные катионообменной мембраной Ralex CMH [62], биполярной мембраной аМБ-2м (табл. 1) и анионообменной мембраной Ralex AMH [62].

Рабочая площадь каждой мембраны и электродов равнялась  $1 \text{ дм}^2$ , расстояние между мембранами задавалось толщиной рамок и сетчатыми проклад-

ками и составляло 1 мм. В процессе исследований использовался циркуляционный гидравлический режим работы электродиализного аппарата, линейная скорость растворов через каждую камеру, равная 1 см/с, обеспечивалась перистальтическим насосом Heidolph PD 5001. Начальная концентрация нитрата натрия в солевом растворе была равна 0.48–0.50 М. Концентрация бора в исходном растворе составляла 0.75 М, а pH раствора был равен 7.2. Это значение pH соответствует области существования бора в виде борной кислоты, так как боратный ион преобладает в области pH 8.5–11 [13–16]. Начальный объем раствора соли составлял 4.2 л, а начальные объемы кислоты и щелочи были равными 1.2 л.

Процессы получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия и из нитрата натрия в присутствии борной кислоты проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ . Температура растворов соли, кислоты и щелочи составляла 29, 30 и  $30^\circ\text{C}$  соответственно.

Концентрации гидроксида натрия и азотной кислоты в пробах растворов определяли титрованием с помощью автоматического титратора Titroline 6000. Далее по найденным значениям концентраций и измеренным объемам растворов кислоты и щелочи, циркулирующих через ЭДС-1, рассчитывали текущее количество полученной

кислоты и щелочи в растворах, циркулирующих через аппарат. Концентрацию нитрата натрия определяли по калибровочным графикам по измеренным значениям удельной электропроводности раствора и его pH.

По зависимости количества кислоты и щелочи от времени рассчитывали основные электрохимические характеристики аппаратов.

Интегральные выходы по току кислоты и щелочи  $\eta$  в электродиализном аппарате рассчитывались по формуле (3):

$$\eta = \frac{F}{IN} \left( \frac{n}{\tau} \right), \quad (3)$$

где  $I$  – ток, подаваемый на аппарат;  $N$  – число элементарных ячеек в мембранном пакете электродиализного аппарата;  $n$  – число молей полученной кислоты или щелочи;  $\tau$  – время, прошедшее с начала основного эксперимента;  $F$  – постоянная Фарадея.

Интегральные удельные энергозатраты, необходимые для получения кислоты и щелочи,  $E$  рассчитывались по формуле (4):

$$E = \frac{(U_1 - U_2)F}{M\eta}, \quad (4)$$

где  $U_1$  – напряжение, подаваемое на электродиализный аппарат;  $U_2$  – напряжение, подаваемое на электродиализный аппарат, содержащий электродные камеры, разделенные катионообменной мембраной, при том же электрическом токе, при котором измерено напряжение  $U_1$ ;  $M$  – молярная масса азотной кислоты или гидроксида натрия.

Интегральные удельные производительности аппарата по кислоте и щелочи  $P$  рассчитывались по формуле (5):

$$P = \frac{\eta IM}{FS}, \quad (5)$$

где  $S$  – активная площадь каждой мембраны.

Концентрацию борной кислоты в растворах нитрата натрия, гидроксида натрия и азотной кислоты определяли титрованием с помощью автоматического титратора Titroline 6000. В пробы нитрата натрия и азотной кислоты для определения в них борной кислоты вводили сорбит, который образует с борной кислотой комплексное соединение [79], обладающее более сильными кислотными свойствами, чем борная кислота. Далее комплексное соединение титровали раствором гидроксида натрия. Борат натрия в растворе гидроксида натрия определяли прямым титрованием соляной кислотой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны аМБ-2м в исследуемом

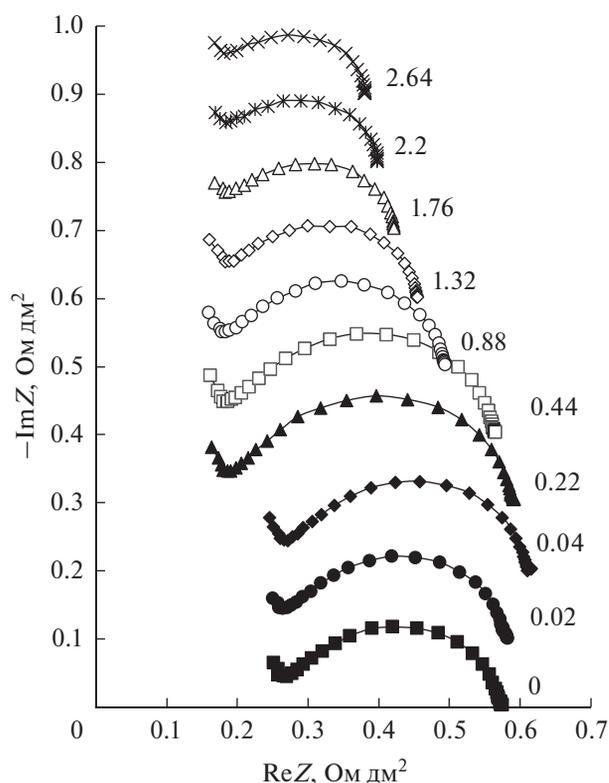


Рис. 5. Частотные спектры электрохимического импеданса биполярной мембраны аМБ-2м в системе 0.1 М HNO<sub>3</sub>|0.1 М NaOH в зависимости от плотности постоянного электрического тока (числа около кривых), А/дм<sup>2</sup>. Частотные спектры сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на 0.1 Ом дм<sup>2</sup>.

диапазоне частот близки по форме (рис. 5), а сопротивление биполярной области мембраны аМБ-2м слабо зависит от плотности постоянного тока. Увеличение сопротивления биполярной области при малых (0–0.04 А/дм<sup>2</sup>) плотностях постоянного электрического тока объясняется уменьшением концентраций подвижных ионов, удаляемых из области пространственного электрического заряда в катионообменный и анионообменный слои мембраны постоянным током, и увеличением ширины ОПЗ на межфазной границе катионит/анионит [69, 80, 81] с ростом плотности постоянного тока. При токах, больших, чем 0.04 А/дм<sup>2</sup>, это сопротивление уменьшается из-за повышения концентраций H<sup>+</sup>- и OH<sup>-</sup>-ионов в ОПЗ в результате ускорения реакции диссоциации молекул воды при увеличении напряженности электрического поля в ОПЗ из-за возрастания на нем перенапряжения. Присутствие максимума на зависимости сопротивления биполярной области от плотности тока является общей закономерностью и для биполярных мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3 [69].

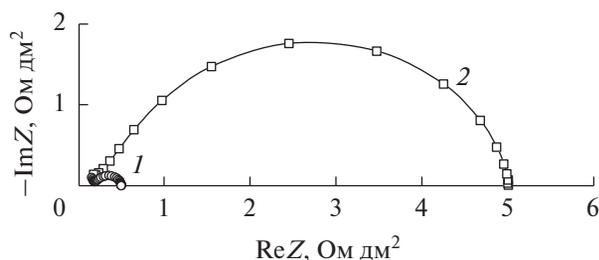


Рис. 6. Частотные спектры электрохимического импеданса bipolarной мембраны аМБ-2м (1) и аМБ-2 (2) в системе 0.1 М  $\text{HNO}_3$ |0.1 М  $\text{NaOH}$  при плотности постоянного электрического тока 0.88 А/дм<sup>2</sup>.

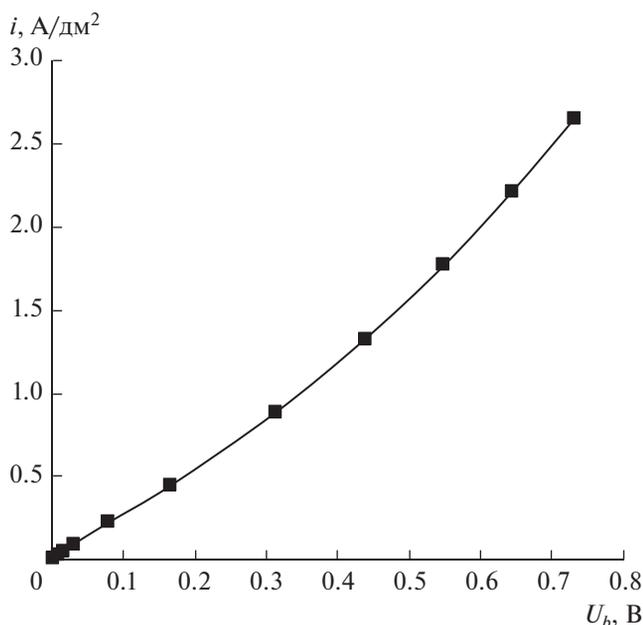


Рис. 7. Парциальная по перенапряжению вольт-амперная характеристика bipolarной области мембраны аМБ-2м в системе 0.1 М  $\text{HNO}_3$ |0.1 М  $\text{NaOH}$ .

Частотные спектры электрохимического импеданса модифицированной гетерогенной мембраны аМБ-2м (рис. 5) показывают, что сопротивление ее bipolarной области ( $R_b = R_0 - R_\infty$ ) на полтора порядка меньше, чем исходной МБ-2 ([82], рис. 7b), на порядок меньше, чем мембраны МБ-1 ([82], рис. 7a), и близко к сопротивлению bipolarной области мембраны МБ-3 ([82], рис. 7c). Различие между мембраной аМБ-2м и промышленными мембранами МБ-1 и МБ-2 обусловлено присутствием в bipolarной области аМБ-2м частиц ионполимера, содержащего фосфорнокислотные группы (табл. 1), которые обладают высокой каталитической активностью в реакции диссоциации молекул воды [69]. Мембрана МБ-1 содержит в катионообменном слое катали-

тически активные сульфокислотные группы, а в анионообменном слое – третичные и вторичные аминогруппы (табл. 1), однако их каталитическая активность намного ниже, чем каталитическая активность фосфорнокислотных групп [69]. Мембрана МБ-2 содержит в катионообменном слое каталитически активные сульфокислотные группы, а в анионообменном слое – следы предположительно третичных аминогрупп, образующихся при термической деструкции четвертичных аммониевых групп, которые преобладают в анионообменном слое. Более низкая концентрация аминогрупп в мембране МБ-2 по сравнению с концентрацией аминогрупп в мембране МБ-1 (табл. 1) обеспечивает еще более низкую скорость диссоциации молекул воды и большее сопротивление bipolarной области, чем в мембране МБ-1.

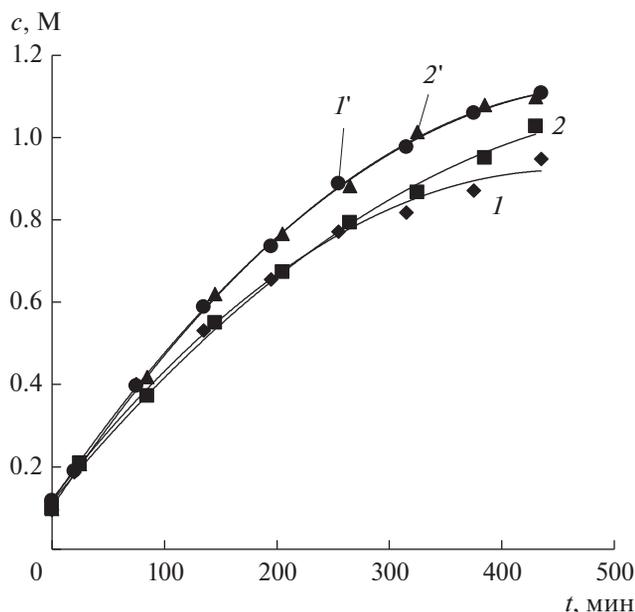
Сопротивление bipolarной области мембраны аМБ-2м близко к сопротивлению bipolarной области мембраны МБ-3. Это связано с тем, что один и тот же ионполимер (КФ-1) содержится в качестве каталитической добавки в bipolarной области мембраны аМБ-2м и в bipolarной области мембраны МБ-3, так как входит в состав ее катионообменного слоя.

Доказательством того, что именно каталитическая добавка ионполимера в мембране аМБ-2м резко снижает сопротивление ее bipolarной области, а не различие в составе катионообменных слоев мембран МБ-2 и аМБ-2 и их анионообменных слоев, является рис. 6. Без введения каталитической добавки сопротивление bipolarной области мембраны аМБ-2 велико, хотя и меньше, чем в случае промышленной мембраны МБ-2 [82]. Именно содержащаяся в мембране аМБ-2м каталитическая добавка приводит к уменьшению на порядок сопротивления bipolarной области мембраны аМБ-2.

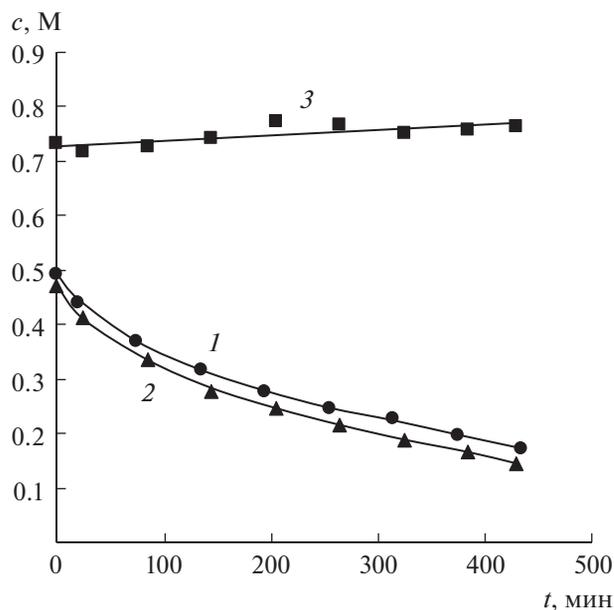
Парциальная вольт-амперная характеристика мембраны аМБ-2м (рис. 7) близка к соответствующей характеристике мембраны МБ-3 ([82], рис. 6, кривая 3) и также существенно отличается от характеристик bipolarных мембран МБ-1 и МБ-2 ([82], рис. 6, кривые 1 и 2).

Таким образом, вследствие более низкого сопротивления bipolarной области, модифицированная bipolarная мембрана аМБ-2м превосходит по электрохимическим характеристикам промышленные гетерогенные bipolarные мембраны МБ-1, МБ-2.

Результаты исследования процесса получения азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия, а также из раствора нитрата натрия, содержащего борную кислоту, показывают (рис. 8–13), что присутствие борной кислоты в растворе нитрата натрия существенно не изменя-



**Рис. 8.** Зависимости концентраций получаемых азотной кислоты (1 и 2) и гидроксида натрия (1' и 2') в растворах от времени работы электродиализатора ЭДС-1. В растворе солевой камеры содержится: нитрат натрия (1 и 1'); нитрат натрия и борная кислота (2 и 2').



**Рис. 9.** Зависимости концентраций нитрата натрия (1, 2) и борной кислоты (3) в солевой камере от времени работы электродиализатора ЭДС-1. В растворе солевой камеры содержится: нитрат натрия (1); нитрат натрия в присутствии борной кислоты (2).

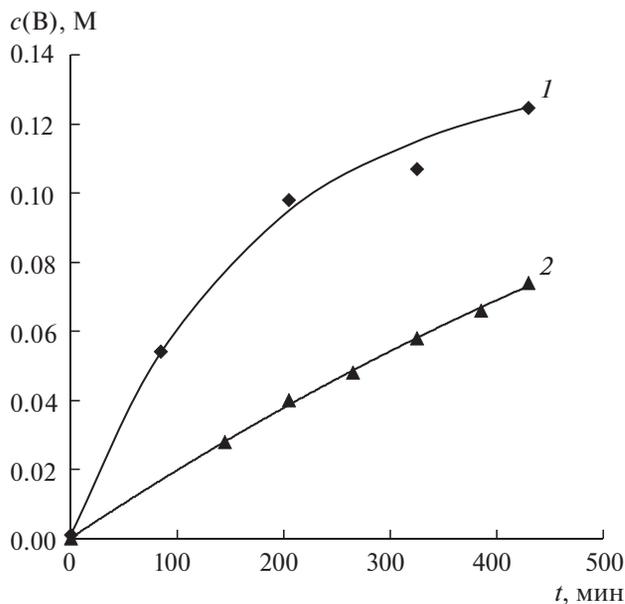
ет характеристики процесса получения азотной кислоты и гидроксида натрия из нитрата натрия.

Получаемые концентрации азотной кислоты (рис. 8, кривые 1, 2) всегда меньше, чем щелочи (рис. 8, кривые 1', 2'), вследствие большего неселективного переноса ионов водорода и азотной кислоты из раствора кислоты в раствор соли через анионообменную мембрану по сравнению с переносом гидроксильных ионов и гидроксида натрия из раствора щелочи в раствор соли через катионообменную мембрану (рис. 4). Это подтверждается и подкислением раствора соли в процессе эксперимента.

Зависимости концентраций нитрата натрия от времени (рис. 9, кривые 1, 2) с учетом того, что концентрации немного отличались в начальный момент времени, практически не зависят от присутствия борной кислоты.

Концентрация борной кислоты в солевом растворе (рис. 10) несколько увеличивается с течением времени, что связано с уменьшением объема раствора из-за переноса воды в гидратных оболочках ионов натрия и нитратных ионов соответственно в раствор щелочи и раствор кислоты. Концентрация борной кислоты и боратных ионов в растворе кислоты и щелочи соответственно нарастала с течением времени, вследствие их диффузионного, электромиграционного и сопряженного с потоками противоионов переноса через ионообменные мембраны.

Выходы по току кислоты и щелочи (рис. 11) уменьшаются с ростом их концентраций, что связано с увеличением при этом диффузионных потоков кислоты и щелочи и миграционных пото-



**Рис. 10.** Зависимости концентраций боратных анионов ( $B(OH)_4^-$ ) в щелочной камере (1) и борной кислоты в кислотной камере (2) от времени работы электродиализатора ЭДС-1.

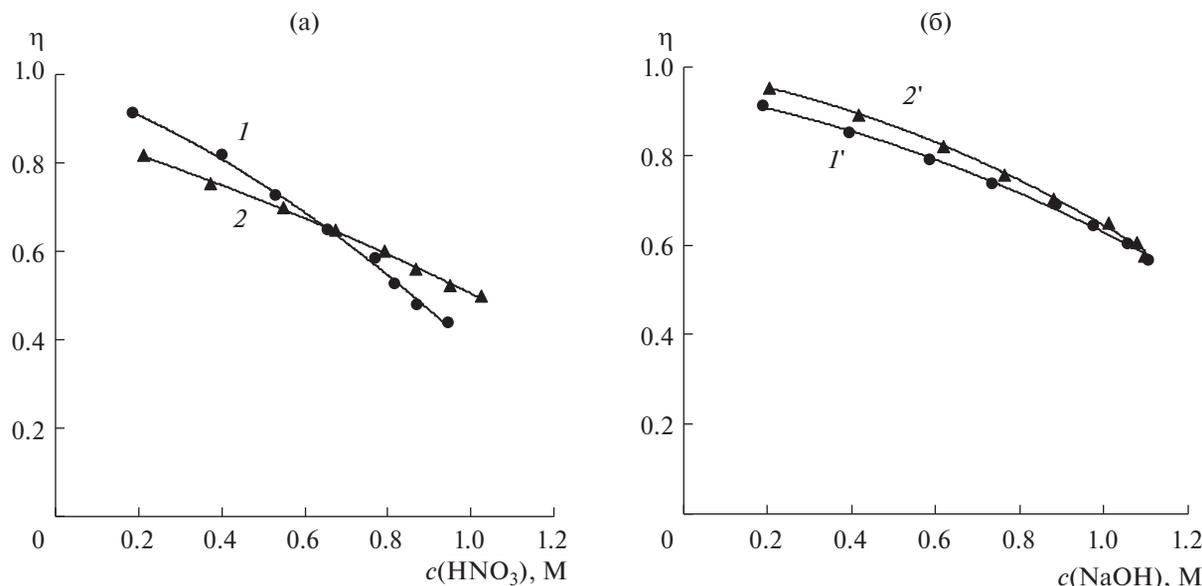


Рис. 11. Зависимости интегральных выходов по току кислоты (а) и щелочи (б) от концентрации азотной кислоты и гидроксида натрия. В растворе солевой камеры содержится: нитрат натрия ( $I$  и  $I'$ ); нитрат натрия и борная кислота ( $2$  и  $2'$ ).

ков анионов кислоты и катионов щелочи через биполярные мембраны, а также с электромиграцией ионов водорода и гидроксидов и диффузией кислоты и щелочи через анионообменные и катионообменные мембраны из кислотной и щелочной камер в солевые камеры.

Вследствие снижения выходов по току кислоты и щелочи с увеличением их концентраций энергозатраты на их получение увеличиваются (рис. 12). Присутствие борной кислоты в солевой камере незначительно изменяет энергозатраты при получении кислоты и щелочи.

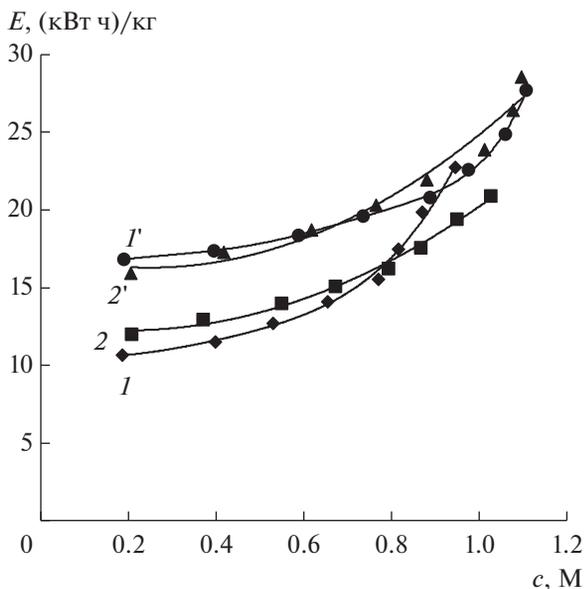
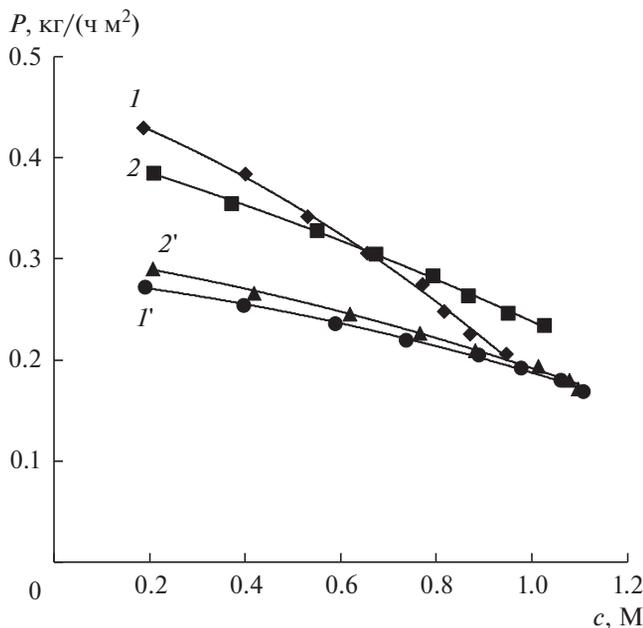


Рис. 12. Зависимость интегральных удельных энергозатрат при получении азотной кислоты ( $I$  и  $2$ ) и гидроксида натрия ( $I'$  и  $2'$ ) из нитрата натрия от концентраций кислоты и щелочи в растворах. В растворе солевой камеры содержится: нитрат натрия ( $I$  и  $I'$ ); нитрат натрия и борная кислота ( $2$  и  $2'$ ).

Интегральные удельные производительности аппарата ЭДС-1 по азотной кислоте и гидроксиду натрия уменьшаются с ростом их концентраций (рис. 13). Причины этого те же, что и причины падения выхода по току и удельных энергозатрат при получении кислоты и щелочи в аппарате ЭДС-1. Присутствие борной кислоты в солевой камере слабо влияет на удельные производительности.

Подкисление солевого раствора в процессе получения растворов азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия, а также из раствора нитрата натрия, содержащего борную кислоту, вызвано преобладающим переносом азотной кислоты из кислотной камеры в солевую по сравнению с переносом гидроксида натрия из щелочной камеры в солевую. Эта разница в переносе вызвана большей подвижностью ионов водорода в анионообменной мембране по сравнению с подвижностью ионов гидроксидов в катионообменной мембране. Несмотря на то, что этот процесс является нежелательным, так как снижает выход по току кислоты и щелочи, увеличивает энергозатраты процесса и снижает его производительность, он препятствует переходу борной кислоты в борат натрия в растворе соли и мигра-



**Рис. 13.** Зависимость интегральной удельной производительности по азотной кислоте (1 и 2) и гидроксиду натрия (1' и 2') от концентраций получаемых растворов кислоты и щелочи. В растворе солевой камеры содержится: нитрат натрия (1 и 1'); нитрат натрия и борная кислота (2 и 2').

ционному переносу боратных анионов через анионообменные мембраны в кислотные камеры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированная биполярная мембрана аМБ-2м, полученная из монополярных гетерогенных мембран Ralex СМН и Ralex АМН с одновременным введением фосфорнокислотной модифицирующей добавки, имеет сравнимые с МБ-3 значения сопротивления биполярной области и рабочего перенапряжения.

Присутствие борной кислоты существенно не влияет на технико-экономические характеристики процесса (на выход по току азотной кислоты и гидроксида натрия, на удельные энергозатраты при их получении и на удельную производительность электродиализатора). Потери борной кислоты в солевой камере вследствие ее переноса в кислотную и щелочную не превышают 7%, при этом концентрация нитрата натрия снижается более чем в 3 раза, с 0.5 до 0.15 М. Перенос бора в виде борной кислоты и боратных анионов из солевой камеры через катионообменные и анионообменные мембраны предположительно объясняется их диффузионным, электромиграционным и сопряженным переносом с потоками противоионов. В процессе биполярного электродиализа происходит подкисление раствора в со-

левой камере, которое препятствует появлению в заметных количествах боратных анионов и уменьшает их перенос через анионообменную мембрану в кислотную камеру.

Дальнейшее снижение концентрации нитрата натрия более целесообразно проводить с помощью традиционного электродиализа с возвратом образованного концентрата нитрата натрия на стадию конверсии в кислоту и щелочь. Таким образом биполярный электродиализ может быть использован для получения борной кислоты, минеральных кислот и щелочей из борсодержащих ЖРО.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 10.3091.2017/4.6.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *International Programme on Chemical Safety. Environmental health criteria for Boron*; Geneva: World Health Organization, 1998, vol. 204. 201 p.
2. Kot, F.S., *Boron in the Environment, in Boron Separation Processes*, Kabay, N., Bryjak, M., and Hilal, N., Eds., The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2015, p. 1.
3. Weinthal, E., Parag, Y., Vengosh, A., Muti, A., and Kloppmann, W., The EU drinking water directive: The boron standard and scientific uncertainty, *Eur. Environ.*, 2005, vol. 15, p. 1.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01 *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения*, М.: Минздрав России, 2002. 62 с. [*Sanitary Rules and Regulations 2.1.4.1074-01. Drinking Water. Hygienic Requirements for Water Quality of Centralized Drinking Water Supply Systems. Quality Control. Hygienic Requirements for Ensuring the Safety of Hot Water Systems*, М: Ministry of Health of Russia, 2002. 62 p.]
5. СанПиН 2.1.4.1116-02. *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества*, М.: Минздрав России, 2002. 40 с. [*Sanitary Rules and Regulations 2.1.4.1116-02. Potable Water. Hygienic Requirements for Quality of Bottled Water. Quality Control*, М: Ministry of Health of Russia, 2002. 40 p.]
6. Princi, M.P., Lupini, A., Araniti, F., Longo, C., Maureri, A., Sunseri, F., and Abenavoli, M.R., *Boron toxicity and tolerance in plants: Recent advances and future perspectives*, in *Plant Metal Interaction*, Parvaiz Ahmad,

- Eds., The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2016, p. 115.
7. Roessner, U., Patterson, J., Forbes, M., Fincher, G., Langridge, P., and Bacic, A., An investigation of boron toxicity in barley using metabolomics, *Plant Physiol.*, 2006, vol. 142, p. 1087.
  8. Chatzissavvidis, C. and Antonopoulou, C., *Boron toxicity in fruit crops: Agronomic and physiological implications*, in *Fruit Crops: Diagnosis and Management of Nutrient Constraints*, Srivastava, A.K., Hu, C., Eds, The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2020, p. 211.
  9. Schoderboeck, L., Mühlegger, S., Losert, A., Gausterer, C., and Hornek, R., Effects assessment: Boron compounds in the aquatic environment, *Chemosphere*, 2011, vol. 82, p. 483.
  10. Fail, P., Chapin, R., Price, C., and Heindel, J., General reproductive, developmental, and endocrine toxicity of boronated compounds, *Reprod. Toxicol.*, 1998, vol. 12, p. 1.
  11. *Boron in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. World Health Organization. Geneva, 1998. 2009. 20 p.
  12. Smith, B.M., Todd, P., and Bowman, C., Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration, *Separ. Sci. Technol.*, 1995, vol. 30, p. 3849.
  13. Melnik, L., Vysotskaja, O., and Kornilovich, B., Boron behavior during desalination of sea and underground water by electro dialysis, *Desalination*, 1999, vol. 124, p. 125.
  14. Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I., and Tsapiuk, E., Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process, *Desalination*, 2005, vol. 185, p. 147.
  15. Turek, M., Dydo, P., Ciba, J., Trojanowska, J., Kluczka, J., and Palka-Kupczak, B., Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater with univalent permselective membranes, *Desalination*, 2005, vol. 185, p. 139.
  16. Oren, Y., Linder, C., Daltrophe, N., Mirsky, Y., Skorka, J., and Kedem, O., Boron removal from desalinated seawater and brackish water by improved electro dialysis, *Desalination*, 2006, vol. 199, p. 52.
  17. Jacob, C., Seawater desalination: boron removal by ion exchange technology, *Desalination*, 2007, vol. 205, p. 47.
  18. Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., and Dursun, N., Removal of boron from water by using reverse osmosis, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, vol. 64, p. 141.
  19. Tu, K.L., Ngheim, L.D., and Chivas, A.R., Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications, *Sep. Purif. Technol.*, 2010, vol. 75, p. 87.
  20. Hilal, N., Kim, G.J., and Somerfield, C., Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination*, 2011, vol. 273, p. 23.
  21. Kir, E., Gurler, B., and Gulec, A., Boron removal from aqueous solution by using plasma-modified and unmodified anion-exchange membranes, *Desalination*, 2011, vol. 267, p. 114.
  22. Wolska, J. and Bryjak, M., Methods for boron removal from aqueous solutions—a review, *Desalination*, 2013, vol. 310, p. 18.
  23. Tagliabue, M., Reverberi, A.P., and Bagatin, R., Boron removal from water: needs, challenges and perspectives, *J. Clean. Prod.*, 2014, vol. 77, p. 56.
  24. Wang, B., Guo, X., and Bai, P., Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, vol. 444, p. 338.
  25. Guan, Z., Lv, J., Bai, P., and Guo, X., Boron removal from aqueous solutions by adsorption—A review, *Desalination*, 2016, vol. 383, p. 29.
  26. Tang, Y. P., Luo, L., Thong, Z., and Chung, T. S., Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 541, p. 434.
  27. Демкин, В.И., Адамович, Д.В., Амелин, В.С., Пантелеев, В.И. Мембранная технология переработки солевых жидких радиоактивных растворов. *Серия. Критические технологии. Мембраны*. 2002. № 15. С. 10. [Demkin, V.I., Adamovich, D.V., Amelin, V.S., and Panteleev, V.I., Membrane technology for the processing of salt liquid radioactive solutions, *Seriya. Kriticheskiye tekhnologii. Membrany* (in Russian), 2002, no. 15, p. 10.]
  28. Пантелеев, В.И., Демкин, В.И., Адамович, Д.В. Сорбционно-мембранные технологии переработки радиоактивных растворов. *Безопасность окружающей среды*. 2008. № 3. С. 82. [Panteleev, V.I., Demkin, V.I., and Adamovich, D.V., Sorption-membrane technologies for the processing of radioactive solutions, *Bezopasnost' okruzhayushchey sredy* (in Russian), 2008, no. 3, p. 82.]
  29. Watanabe, S., Ogi, H., Araia, Y., Aihara, H., Takahatake, Y., Shibata, A., Nomura, K., Kamiya, Y., Asanuma, N., Matsuura, H., Kubota, T., Seko, N., Arai, T., and Moriguchi, T., STRAD project for systematic treatments of radioactive liquid wastes generated in nuclear facilities, *Progress in Nuclear Energy*, 2019, vol. 117, p. 103090.
  30. Чечельницкий, Г.М., Рабинович, С.М., Синявский, П.Н., Ким, В.В., Терещенко, Л.И., Бессонов, О.В. Способ обработки жидких радиоактивных отходов АЭС с борным регулированием, Пат. 2012076 (Россия). 1994. [Chechel'nitskij, G.M., Rabinovich, S.M., Sinjavskij, P.N., Kim, V.V., Tere-shchenko, L.I., and Bessonov, O.V., Method of processing of liquid radioactive waste of atomic power plants with boron control, *Patent* 2012076 (Russia). 1994.]
  31. Asenov, V.V., Method and installation for the treatment of radioactive wastes, *Patent* 7323613 (US), 2008.
  32. Zakrzewska-Trznadel, G., Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, *Desalination*, 2013, vol. 321, p. 119.
  33. Иваненко, В.И., Седнева, Т.А., Локшин, Э.П., Корнейков, Р.И. Способ переработки жидких от-

- ходов АЭС с борным регулированием, Пат. 2652978 (Россия). 2017. [Ivanenko, V.I., Sedneva, T.A., Lokshin, E.P., and Korneykov, R.I., Method for NPP liquid waste processing with boron control, Patent 2141642 (Russia), 2017.]
34. Дмитриев, С.А., Лифанов, Ф.А., Савкин, А.Е., Лашенков, С.М. Обращение с кубовыми остатками АЭС. *Атомная энергия*. 2000. Т. 89. С. 365. [Dmitriyev, S.A., Lifanov, F.A., Savkin, A.Ye., and Lashchenkov, S.M., Treatment of distillation residues of nuclear power plants, *Atomnaya energiya* (in Russian), 2000, no. 89, p. 365.]
35. Nagasawa, H., Iizuka, A., Yamasaki, A., and Yanagisawa, Y., Utilization of bipolar membrane electrodialysis for the removal of boron from aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, vol. 50, p. 6325.
36. Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K., and Nishihama, S., Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED), *Desalination*, 2017, vol. 416, p. 10.
37. Noguchi, M., Nakamura, Y., Shoji, T., Iizuka, A., and Yamasaki, A., Simultaneous removal and recovery of boron from wastewater by multi-step bipolar membrane electrodialysis, *J. Water Process Eng.*, 2018, vol. 23, p. 299.
38. İpekçia, D., Kabay, N., Bunani, S., Altok, E., Arda, M., Yoshizuka, K., and Nishihama, S., Application of heterogeneous ion exchange membranes for simultaneous separation and recovery of lithium and boron from aqueous solution with bipolar membrane electrodialysis (EDBM), *Desalination*, 2020, vol. 479, p. 114313.
39. Свитцов, А.А., Салтыков, Б.В. Получение ценных компонентов из дезактивированных стоков АЭС методом электродиализа. Тез. док. Международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. С. 111. [Svitsov, A.A. and Saltykov, B.V., Obtaining valuable components from deactivated wastewater, *Conf. Proc. "International conference dedicated to the 90th birthday of academician B.A. Purin"* (in Russian), M.: RKHTU im. D.I. Mendeleeva, 2018, p. 111.]
40. Егоров, Е.Н., Свитцов, А.А., Дудник, С.Н., Демкин, В.И. Фракционирование многокомпонентных растворов методом электродиализа с биполярными мембранами. *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. С. 198. [Egorov, E.N., Svitsov, A.A., Dudnik, S.N., and Demkin, V.I., Fractionation of multicomponent solutions by electrodialysis with bipolar membranes, *Petr. Chem.*, 2012, vol. 57, p. 583.]
41. Tanaka, Y., *Ion exchange membranes, Fundamentals and Applications*, second Ed., Elsevier Science, 2015, p. 531.
42. Ishibashi, N. and Hirano, K., Preparation of caustic soda and hydrochloric acid by use of bipolar ion-exchange membrane, *J. Electrochem. Soc. Japan*, (Overseas Suppl. Ed.), 1959, vol. 26, no. 1–3, p. 8.
43. Гребень, В.П., Родзик, И.Т. Влияние концентрации соляной кислоты и едкого натра на числа переноса ионов через гетерогенные биполярные ионообменные мембраны. *Ионный обмен и хроматография*. 1984. С. 158. [Greben', V.P. and Rodzik, I.T., Effect of the concentration of hydrochloric acid and sodium hydroxide on the numbers of ion transfer through heterogeneous bipolar ion-exchange membranes, *Ionnyy obmen i khromatografiya*, (in Russian), 1984, p. 158.]
44. Гребень, В.П., Пивоваров, Н.Я., Лацков, В.Л. Получение концентрированных растворов едкого натра и соляной кислоты из хлорида натрия методом электродиализа с использованием биполярных ионообменных мембран. *Журн. прикл. химии*. 1988. Т. 61. С. 990. [Greben', V.P., Pivovarov, N.Ya., and Latskov, V.L., Production of concentrated caustic soda and hydrochloric acid solutions from sodium chloride by electrodiolysis with the aid of bipolar ion-exchange membranes, *Sov. J. Appl. Chem.*, 1988, vol. 61, no. 5, p. 903.]
45. Carmen, C., Pilot performance of Tokuyama soda bipolar membrane in sodium chloride salt splitting, *Membr. Technol.*, 1993, vol. 41, p. 5.
46. Бобринская, Г.А., Бобрешова, О.В. Получение кислоты и щелочи из хлорида натрия различных концентраций с использованием четырехкамерного электродиализатора с биполярными мембранами. *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73. С. 230. [Bobrinskaya, G.A. and Bobreshova, O.V., Preparation of acid and alkali from sodium chloride of varied concentration in four-chamber electrodiolyzer with bipolar membranes, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000, vol. 73, no. 2, p. 241.]
47. Yang, Y., Gao, X., Fan, A., Fu, L., and Gao, C., An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 449, p. 119.
48. Бобринская, Г.А., Павлова, Т.В., Шаталов, А.Я. Получение кислот и щелочи из растворов сульфата и хлорида натрия с применением биполярных мембран. *Журн. прикл. химии*. 1985. Т. 58. С. 786. [Bobrinskaya, G.A., Pavlova, T.V., and Shatalov, Ya.A., Recovery of acids and sodium hydroxide from solutions of sodium sulfate and sodium chloride with the use of bipolar membranes, *Sov. J. Appl. Chem.*, 1985, vol. 58, p. 711.]
49. Raucq, D., Pourcelly, G., and Gavach, C., Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electrodialysis and electrodiolysis on bipolar membrane, *Desalination*, 1993, vol. 91, no. 2, p. 163.
50. Pinacci, P., Development of electro-membrane processes for waste-stream treatment, *Membr. Technol.*, 2001, vol. 134, p. 11.
51. Berkessa, Y.W., Lang Q., Yan, B., Kuang S., Mao, D., Shu, L., and Zhang, Y., Anion exchange membrane organic fouling and mitigation in salt valorization process from high salinity textile wastewater by bipolar membrane electrodialysis, *Desalination*, 2019, vol. 465, p. 94.
52. Cherif, A.T. and Molenat, J., Nitric acid and sodium hydroxide generation by electrodiolysis using bipolar membranes, *J. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 27, p. 1069.

53. Ben Ali, M.A., Rakib, M., Laborie, S., Viers, Ph., and Durand, G., Coupling of bipolar membrane electro dialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate, *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 244, p. 89.
54. Linden, N., Bandinu, G.L., Vermaas, D. A., Spanjers, H., and Lier, J.B., Bipolar membrane electro dialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production, *J. Clean. Prod.*, 2020, vol. 259, p. 120788.
55. Nagasubramanian, P.K., Chlanda, F.P., and Liu, K.J., Use of bipolar membranes for generation of acid and base—an engineering and economic analysis, *J. Membr. Sci.*, 1977, vol. 2, p. 109.
56. Mani, K.N., Chlanda, F.P., and Byszewski, C.H., AQUATECH membrane technology for recovery of acid/base values from salt streams, *Desalination*, 1988, vol. 68, p. 149.
57. Mani, K.N., Electro dialysis water splitting technology, *J. Membr. Sci.*, 1991, vol. 58, p. 117.
58. Kim, Y.H. and Moon, S.H., Lactic acid recovery from fermentation broth using one-stage electro dialysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, vol. 76, p. 169.
59. Strathmann, H., *Ion-exchange membrane separation processes*, 1st ed. Elsevier. 9, 2004. 348 p.
60. Kemperman, A.J.V., *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Enschede: Twente University Press, 2000. 275 p.
61. Пурселли, Ж. Электро dialиз с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация, применение. *Электро химия*. 2002. Т. 38. С. 1026. [Pourcelly, G., Electro dialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 919.]
62. MEGA Group; RALEX<sup>®</sup> electro separation membranes. Bipolar membranes RALEX<sup>®</sup> BM: roll/sheet | EDBM; <https://www.mega.cz/membranes/>
63. Limited Liability Company United Chemical Company “SHCHEKINOAZOT”; <http://n-azot.ru/product/heterogeneous-ion-exchange-membranes?lang=EN>.
64. Limited Liability Company Innovative Enterprise “SHCHEKINOAZOT”; <http://www.azotom.ru/bipolyarnye-membrany/>.
65. Zabolotskii, V., Sheldeshov, N., and Melnikov, S., Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, vol. 43, p. 1117.
66. Zabolotsky, V.I., Utin, S.V., Bespalov, A.V., and Strelkov, V.D., Modification of asymmetric bipolar membranes by functionalized hyperbranched polymers and their investigation during pH correction of diluted electrolytes solutions by electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 494, p. 188.
67. Утин, С.В., Лоза, С.А., Беспалов, А.В., Заболоцкий, В.И. Влияние функционализации и природы ионогенных групп сверхразветвленных полимеров на электрохимические характеристики асимметричных биполярных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. С. 42. [Utin, S.V., Lоза, S.A., Bespalov, A.V., and Zabolotsky, V.I., Influence of functionalization and ionogenic groups nature of hyperbranched polymers on electrochemical characteristics of asymmetric bipolar membranes, *Petr. Chem.*, 2018, vol. 58, no. 2, p. 137.]
68. Fu, R.Q., Xu, T.W., Wang, G., Yang, W.H., and Pan, Z.X., Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. Part 1. PEG-catalytic water splitting in the interface of a bipolar membrane, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, vol. 263, p. 386.
69. Шельдешов, Н.В., Заболоцкий, В.И. *Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение, в Мембраны и мембранные технологии* (ред. Ярославцев А.Б.), М: Научный Мир, 2013. С. 70. [Sheldeshov, N.V. and Zabolotsky, V.I., *Bipolar ion-exchange membranes. Preparation. Properties. Application, in Membranes and Membrane Technologies* (in Russian), Yaroslavtsev, A.B., Eds., М: Nauchnyi Mir, 2013. p. 70.]
70. Шельдешов, Н.В., Заболоцкий, В.И., Беспалов, А.В., Ковалев, Н.В., Алпатова, Н.В., Акимова, А.В., Мочалова, Т.В., Ковалева, В.И., Боярищева, А.Ю. Исследование влияния каталитических добавок на электрохимические характеристики биполярных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. С. 187. [Sheldeshov, N.V., Zabolotskii, V.I., Bespalov, A.V., Kovalev, N.V., Alpatova, N.V., Akimova, A.V., Mochalova, T.V., Kovaleva, V.I., and Boyarishcheva, A.Yu., The influence of catalytic additives on electrochemical properties of bipolar membranes, *Petr. Chem.*, 2017, vol. 57, p. 518.]
71. Martínez, R.J. and Farrell, J., Water splitting activity of oxygen-containing groups in graphene oxide catalyst in bipolar membranes, *Comput. Theor. Chem*, 2019, vol. 1164, p. 112556.
72. Sun, M., Li, M., Zhang, X., Wu, C., and Wu, Y., Graphene oxide modified porous P84 co-polyimide membranes for boron recovery by bipolar membrane electro dialysis process, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, vol. 232, p. 115.
73. Wang, Q., Wu, B., Jiang, C., Wang, Y., and Xu, T., Improving the water dissociation efficiency in a bipolar membrane with amino-functionalized MIL-101, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 524, p. 370.
74. *Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: Каталог*, М: НИИТЭХим. НИИ “Пластмассы”, 1977. С. 15. [Ionite membranes. Granules. Powders: Catalog (in Russian), Moscow: НИТЕХим. НИИ “Plastmassy”, 1977, p. 15].
75. ГОСТ 20298-74 Ионообменные смолы. Катиониты. Технические условия (с изменениями № 1–5), 1976, с. 8. [GOST 20298-74 Ion exchange resins. Cationites. Technical conditions (with changes No. 1–5), 1976, p. 8 (in Russian)].
76. ГОСТ 20301-74 Ионообменные смолы. Аниониты. Технические условия (с изменениями № 1–5), 1976, с. 9, 13. [GOST 20301-74 Ion exchange resins. Anionites. Technical conditions (with changes No. 1–5), 1976, p. 9, 13 (in Russian)].
77. Семушин, А.М., Яковлев, В.А., Иванова, Е.В. *Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов, Справочное пособие*, Л.: Химия, 1980. 96 с.

- [Semushin, A.M., Yakovlev, V.A., and Ivanova, E.V., *Infrared absorption spectra of ion-exchange materials, Reference guide* (in Russian), L.: Khimiya, 1980. 96 p.]
78. Заболоцкий, В.И., Гнусин, Н.П., Шельдешов, Н.В. Вольт-амперная характеристика переходной области в биполярной мембране МБ-1. *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 1340. [Zabolotskii, V.I., Gnusin, N.P., and Shel'deshov, N.V., Current-voltage characteristics of the transition region in MB-1 bipolar membrane, *Sov. Electrochem.*, 1984, vol. 20, p. 1238.]
79. Немодрук, А.А., Каралова, З.К. *Аналитическая химия бора*, М: Наука, 1964, с. 48. [Nemodruk, A.A. and Karalova, Z.K., *Analytical chemistry of boron*, М.: Nauka, 1964. p. 48.]
80. Тимашев, С.Ф., Кирганова, Е.В. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных ионообменных мембранах. *Электрохимия*. 1981. Т. 17. С. 440. [Timashev, S.F. and Kirganova, E.V., Mechanism of the electrolytic decomposition of water-molecules in bipolar ion-exchange membranes, *Sov. Electrochem.*, 1981, vol. 17, p. 366.]
81. Умнов, В.В., Шельдешов, Н.В., Заболоцкий, В.И. Строение области пространственного заряда на границе катионообменник/анионообменник в биполярных мембранах. *Электрохимия*. 1999. Т.35. С. 450. [Umnov, V.V., Shel'deshov, N.V., and Zabolotskii, V.I., Structure of the space-charge region at the anionite/cationite interface in bipolar membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 1999, vol. 35, p. 411.]
82. Zabolotskii, V., Sheldeshov, N., and Melnikov, S., Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis, *Desalination*, 2014, vol. 342, p. 183.

УДК 544.653+546.74+547.15+547.78

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛИЛ-ПИРИДИЛЬНЫХ *N*-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

© 2021 г. З. Н. Гафуров<sup>а, \*</sup>, А. О. Кантюков<sup>б</sup>, А. А. Кагилев<sup>б</sup>, И. Ф. Сахапов<sup>а</sup>,  
Л. Лукони<sup>с</sup>, А. Россин<sup>с</sup>, Д. Джамбастиани<sup>б, с</sup>, В. М. Бабаев<sup>а</sup>, Д. Р. Исламов<sup>а</sup>, К. С. Усачев<sup>б</sup>,  
О. Г. Синяшин<sup>а</sup>, Д. Г. Яхваров<sup>а, б, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “КазНЦ РАН”  
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

<sup>б</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

<sup>с</sup>Институт химии металлоорганических соединений (ICCOM-CNR), Polo Scientifico FI,  
Via Madonna del Piano, 10, Флоренция, 50019 Италия

\*e-mail: zufargo@gmail.com

\*\*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 28.03.2020 г.

После доработки 04.06.2020 г.

Принята к публикации 29.06.2020 г.

При использовании методов циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза исследованы электрохимические свойства стерически загруженной имидазольевой соли 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум бромид, содержащей пиразолил-пиридильную группу, и осуществлено электрохимическое генерирование *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля(II) в результате катодного восстановления данной соли в присутствии ионов никеля(II). Мониторинг препаративного электросинтеза методом масс-спектрометрии показал, что образующиеся никельорганические комплексы никеля могут содержать как один (в случае использования диафрагменного электролизера), так и два (при использовании ячейки без разделения анодного и катодного пространств, снабженной электрохимически растворимым никелевым анодом) *N*-гетероциклических карбеновых лиганда.

**Ключевые слова:** *N*-гетероциклические карбены, никельорганические комплексы, препаративный электролиз, электровосстановление, циклическая вольтамперометрия, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0424857021020079

### ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия лиганды, содержащие *N*-гетероциклические карбеновые фрагменты, вызывают возрастающий интерес в области химии металлоорганических соединений [1, 2]. Благодаря уникальным свойствам *N*-гетероциклических карбенов (ННС), а именно их поразительному сходству с обогащенными электронами фосфинами (PR<sub>3</sub>), низкой токсичности, сильно выраженным σ-донорными свойствами, которые могут быть легко настроены при варьировании заместителей при атоме азота, а также электронным и стерическим эффектам, они являются незаменимыми лигандами в координационной химии и гомогенном катализе с участием комплексов переходных металлов [3–8]. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений различной

природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Интересно отметить, что на настоящий момент в современной химической науке наблюдается возрастающий интерес к использованию *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля [2, 9–18], так как они являются существенно менее дорогими аналогами платины и палладия и при этом известны своей низкой токсичностью, а область их применения в катализе в последние годы стремительно увеличивается [19–27]. Следует отметить, что на настоящий момент известны различные методы получения соединений данного класса, включая электрохимические [28]. Преимуществами электрохимического метода является то, что синтез протекает при комнатной температуре и вместо комплексов никеля в качестве прекурсора металла используется

обычная металлическая пластина. В качестве растворителя обычно используется ацетонитрил, а растворенная в нем соль имидазолия несет функции как источника *N*-гетероциклического карбена, так и фонового электролита [2].

Целью настоящей работы явилось изучение электрохимических свойств стерически загруженной имидазолиевой соли 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум бромида, содержащей пиразолил-пиридильную группу, и разработка методов электрохимического генерирования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля на ее основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Для проведения мониторинга электрохимического процесса, установления состава и строения продуктов электролиза использовался метод масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI). Образцы (объем 1 мл) для исследования методом масс-спектрометрии отбирались из рабочего раствора в противотоке азота. Ацетонитрил очищали трехкратной перегонкой в инертной атмосфере с добавлением небольшого количества перманганата калия. Имидазолиевую соль **LHBr** получали по ранее опубликованной методике [6]. Безводный дибромид никеля (Sigma Aldrich) использовался без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре высокого разрешения AVANCE-400 фирмы BRUKER на частоте 400.13 МГц. Элементный анализ соединений выполнен на CHNS-O высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-НТОМ фирмы EUROVECTOR. Масс-спектры ESI получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных и отрицательных ионов выполнено в интервале  $m/z$  от 100 до 2800. Напряжение на капилляре  $\pm 4500$  В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 300°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца осуществлялся со скоростью 10 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Данные ESI экспериментов обрабатывали с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия).

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый электрод из стеклогуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм<sup>2</sup>. Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) записывали при включении элект-

**Таблица 1.** Потенциалы пиков ( $\pm 0.01$  В)\* на ЦВА-кривых имидазолиевой соли **LHBr** в ацетонитриле (концентрация соли – 5 мМ, *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> – 0.1 М, рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с) и мониторинга препаративного электролиза **LHBr** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, снабженной электрохимически растворимым никелевым анодом (рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с)

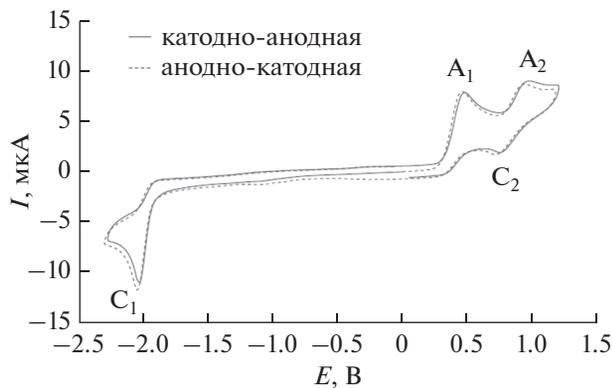
Катодные пики	$E_p^{\text{red}}$ , В	Анодные пики	$E_p^{\text{ox}}$ , В
C <sub>1</sub>	-2.03	A <sub>1</sub>	+0.49
C <sub>2</sub>	+0.74	A <sub>2</sub>	+0.95
C <sub>3</sub>	-1.60		

\* ЦВА регистрировали без *IR*-компенсации.

трохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ацетонитриле на фоне 0.1 М (NBu<sub>4</sub>)BF<sub>4</sub> при использовании потенциостата ПИ-50-1 при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ/с. Программу развертки потенциала задавали с помощью компьютера при использовании аналогово-цифрового преобразователя Е14-440. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М AgNO<sub>3</sub> в ацетонитриле ( $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$  В; относительно нас. к. э. +0.17 В). Все потенциалы в статье приведены относительно данного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм. Измерения для имидазолиевой соли 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум бромида (**LHBr**) проводили в термостатируемой (20°C) ячейке в атмосфере азота. При проведении эксперимента объем рабочего раствора был равен 5 мл, концентрация субстрата составляла 5 мМ. Для мониторинга протекания реакций методом ЦВА рабочий (СУ), вспомогательный (Pt-проволока) электроды и электрод сравнения (Ag/0.01 М AgNO<sub>3</sub> в ацетонитриле) погружали в электрохимическую ячейку для препаративного электролиза. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВА-кривых имидазолиевой соли и сгенерированного комплекса никеля на ее основе, приведены в табл. 1.

Бесцветные кристаллы соединения **LHBr** для рентгеноструктурного анализа (РСА) были получены перекристаллизацией из смеси ацетонитрил/гексан.

Кристаллы (2C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup> × 2Br<sup>-</sup> × 0.25C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,  $M = 197.70$ ), триклинные, при 100 К  $a = 9.11201(19)$  Å,  $b = 15.3092(3)$  Å,  $c = 17.4661(4)$  Å,  $\alpha = 77.5812(19)^\circ$ ,  $\beta = 83.7509(18)^\circ$ ,  $\gamma = 77.3230(18)^\circ$ ,  $V = 2316.60(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пространственная группа *P*-1,  $d_{\text{выч}} = 1.328$  г см<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.559$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 961$ . Пара-



**Рис. 1.** ЦВА-кривая имидазолиевой соли (LHBr) (5 мМ) в ацетонитриле в присутствии  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 до  $-2.30$  В, обратно до  $+1.20$  В и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 до  $+1.20$  В, далее до  $-2.30$  В и обратно до 0.00 В (пунктир).

метры ячейки и экспериментальные данные получены при  $T = 100$  К на дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy S [ $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184$  Å],  $2\theta < 153.37^\circ$ ,  $R_{\text{int}} = 0.037$ . Было измерено 65817 отражений, из них 9273 независимых, число наблюдаемых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  8793. Использованные программы: CrysAlisPro, учет поглощения – ABSPACK, расшифровка структуры SHELXT [29], уточнение структуры методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [30] в пакете программ Olex2 [31]. Кристаллографические данные структуры LHBr депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номер депозита CCDC 2007790).

Электрохимическое генерирование  $N$ -гетероциклического карбенового комплекса никеля(II), содержащего два  $N$ -гетероциклических карбеновых лиганда ( $[\text{Ni}(\text{L}_c)_2]^{2+}$ ), проводили в электрохимической ячейке без разделения электродных пространств рабочим объемом 40 мл. В качестве катода использовалась платина (площадь рабочей поверхности  $50 \text{ см}^2$ ), анод – никелевый стержень. Раствор для электролиза готовили растворением имидазолиевой соли LHBr (100 мг, 0.221 ммоль) в ацетонитриле (30 мл). После этого через электролит пропускали постоянный ток силой 50 мА (плотность тока  $1 \text{ мА/см}^2$ ) в течение 15 мин при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора. В процессе электролиза фиксировалось изменение цвета рабочего раствора от желтого до коричневого. После окончания электролиза раствор был отфильтрован для удаления образовавшегося осадка и растворитель был упарен в вакууме. Остаток представлял собой коричневый порошок комплекса  $[\text{Ni}(\text{L}_c)_2]\text{Br}_2$  (выход по току 78%). Элементный анализ: найдено для  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{N}_{10}\text{Ni}$  (%):

С, 57.34; Н, 5.44; N, 14.54; вычислено (%): С, 57.85; Н, 5.75; N, 14.25.

Электрохимическое генерирование  $N$ -гетероциклического карбенового комплекса никеля(II) с одним  $N$ -гетероциклическим карбеновым лигандом  $[\text{Ni}(\text{L}_c)\text{Br}]^+$  проводили в подобной электрохимической ячейке (рабочий объем 45 мл), но снабженной пористой керамической диафрагмой DURAN (пористость 3, 16–40 мкм) для разделения анодного и катодного пространств. Раствор для катодного пространства получали смешиванием раствора дибромид никеля (48.3 мг, 0.221 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) с раствором имидазолиевой соли LHBr (100 мг, 0.221 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). Анолит – раствор дибромид никеля (24.3 мг, 0.111 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). После этого через электролит пропускали постоянный ток силой 50 мА (плотность тока  $1 \text{ мА/см}^2$ ) в течение 8 мин при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора. В процессе электролиза фиксировалось изменение цвета раствора катодного пространства от зеленого до коричнево-желтого. Цвет раствора анодного пространства (голубой) не изменялся.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для электрохимического генерирования  $N$ -гетероциклического карбена  $\text{L}_c$  использовалась полученная нами ранее имидазолиевая соль LHBr [6]. Исследование электрохимических свойств и механизма образования  $N$ -гетероциклических карбеновых комплексов никеля проводили при использовании метода ЦВА, препаративного электролиза и масс-спектрометрии. На ЦВА-кривой имидазолиевой соли LHBr (рис. 1) при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений наблюдается один необратимый пик восстановления  $\text{C}_1$ , который, согласно литературным данным, соответствует образованию карбеновой частицы  $\text{L}_c$  и молекулярного водорода (схема 1) [28]. В то же время на ЦВА-кривой наблюдаются два анодных пика окисления  $\text{A}_1$  и  $\text{A}_2$ , имеющие пик ревосстановления  $\text{C}_2$ , соответствующие окислению бромид-анионов (схема 2) [32, 33].

Ранее нами был описан синтез палладиевых  $N$ -гетероциклических комплексов на основе данной имидазолиевой соли [6]. Методика включала обработку LHBr оксидом серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) для активации соли имидазоля с получением соответствующего соединения  $\text{Ag}^1\text{-NHC}$ . Дальнейшее трансметаллирование с использованием  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  в качестве прекурсора палладия приводило к получению  $N$ -гетероциклического карбенового комплекса палладия  $[\text{Pd}(\text{L}_c)\text{Cl}]\text{Cl}$  в виде аналитически чистых светло-коричневых микрокристаллов с выходом 88% [6].

Интересно отметить, что, используя данную методику и NiCl<sub>2</sub>(DME), где DME = диметоксигетан, в качестве прекурсора никеля, получить

*N*-гетероциклический комплекс никеля не удалось. Тогда было решено провести электрохимический синтез данного комплекса.

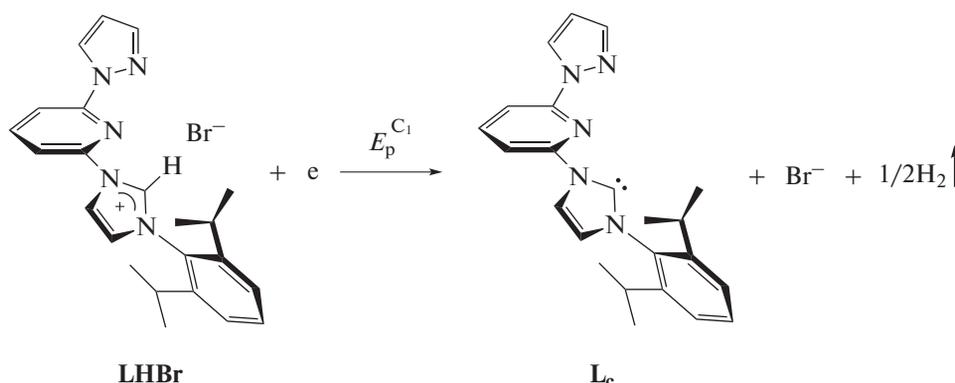


Схема 1.

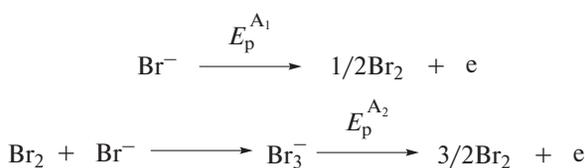


Схема 2.

Электрохимическое генерирование *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля на основе имидазолиевой соли **LNHBr** и изучение динамики данного процесса было проведено при использовании ЦВА-мониторинга препаративного электролиза раствора **LNHBr** в ацетонитриле в ячейке без разделения анодного и катодного пространств, снабженной электрохимически растворимым никелевым анодом. Так, на рис. 2 представлены ЦВА-кривые, соответствующие раствору **LNHBr** в ацетонитриле (0 мин), рабочему раствору после 5 и 10 мин от начала электролиза (5 и 10 мин, соответственно) и конечной реакционной смеси после окончания электролиза (15 мин). Таким образом было обнаружено, что при пропускании электричества через раствор электролита на ЦВА-кривой наблюдается уменьшение тока при потенциале C<sub>1</sub>, что говорит об уменьшении концентрации **LNHBr** в растворе; также через 5 мин от начала электролиза на ЦВА-кривой наблюдается образование нового необратимого катодного пика восстановления C<sub>3</sub>, который продолжает расти при дальнейшем пропускании электричества через раствор.

Для установления природы продуктов, образующихся в ходе электрохимического процесса, был использован метод масс-спектрометрии. Так, на рис. 3 представлен мониторинг электрохимического генерирования *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля. На пред-

ставленных масс-спектрах реакционной смеси наблюдается уменьшающийся в интенсивности пик молекулярного иона *m/z* 372.2, который соответствует иону исходной имидазолиевой соли [LH]<sup>+</sup>. Также в масс-спектрах зарегистрирован увеличивающийся в интенсивности пик молеку-

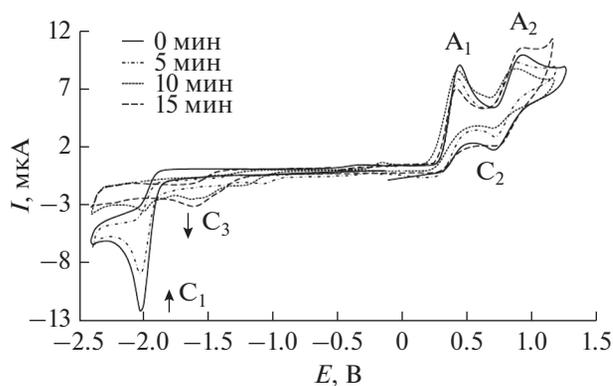


Рис. 2. Мониторинг препаративного электролиза имидазолиевой соли (LNHBr) в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, снабженной растворимым никелевым анодом, методом ЦВА (рабочий электрод – Cu, скорость развертки – 50 мВ/с). Представлены ЦВА до начала электролиза (0 мин), 5, 10 и 15 мин от начала электролиза соответственно. Развертка потенциала от 0.00 до –2.40 В, обратно до +1.30 В и далее до 0.00 В.

лярного иона  $m/z$  400.2, соответствующий комплексу  $[\text{Ni}(\text{L}_c)_2]^{2+}$ .

Таким образом, было установлено, что электролиз раствора **LHBr** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, с использованием растворимого никелевого анода, в качестве источника ионов никеля(II), приводит к

образованию *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля(II), содержащего два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда ( $[\text{Ni}(\text{L}_c)_2]^{2+}$ ) по реакции, представленной на схеме 3. На рис. 4а представлены теоретическое и экспериментально полученное изотопные распределения для данного соединения.

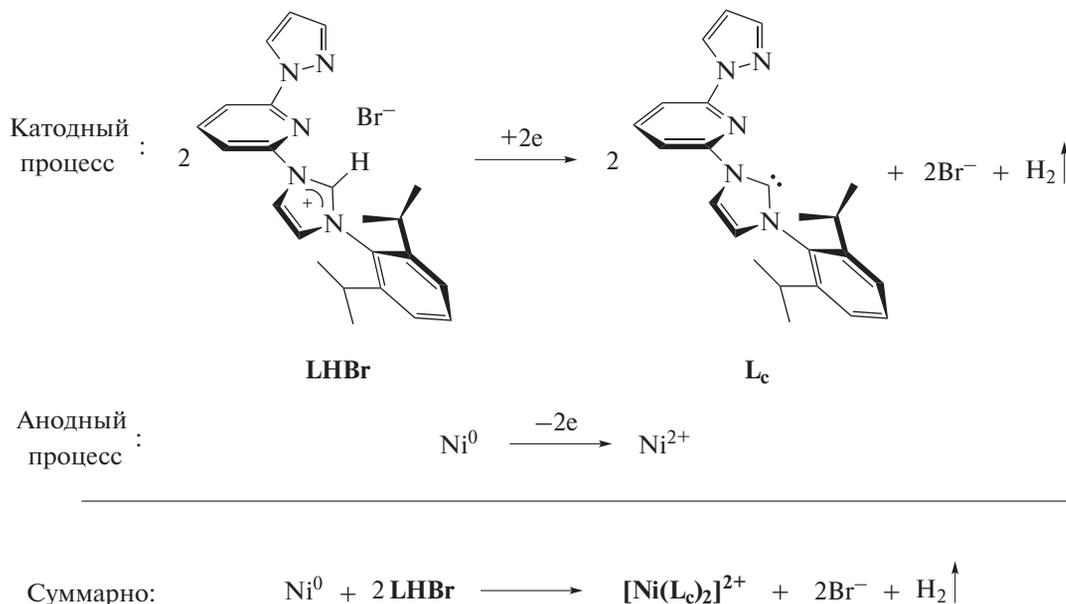


Схема 3.

Проведение мониторинга электрохимического процесса методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с использованием дейтерированного ацетонитрила подтвердило исчезновение типичного сигнала имидазольного протона ( $\delta_{\text{H}} = 10.11$  м. д.), однако

образование парамагнитного комплекса никеля  $[\text{Ni}(\text{L}_c)_2]\text{Br}_2$  затрудняет подробный анализ полученных спектров.

Установлено, что образующийся в реакционной смеси комплекс никеля является нестабильным и разлагается в растворе со временем (полное разложение комплекса было зафиксировано через 24 ч методом масс-спектрометрии) с образованием исходной имидазольной соли **LHBr**. Таким образом, попытка кристаллизации полученного комплекса из раствора ацетонитрила привела к образованию кристаллов исходного соединения **LHBr**, для которых был проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 5).

Было найдено, что соединение **LHBr** кристаллизуется в пространственной группе *P*-1 с 2 молекулами на элементарную ячейку. Стоит отметить короткие контакты  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$  в кристалле с участием пиразольного фрагмента и атома брома [ $d(\text{C}\cdots\text{Br}) = 3.81 \text{ \AA}$ ] и имидазольного фрагмента с бромом [ $d(\text{C}\cdots\text{Br}) = 3.50 \text{ \AA}$ ]. Избранные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) соединения **LHBr** в кристалле представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что в масс-спектрах реакционной смеси, полученных в ходе электрохимического восстановления соли **LHBr** в ячейке с

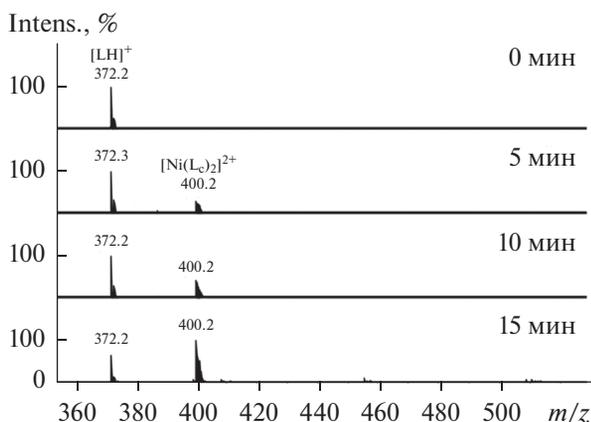


Рис. 3. Мониторинг препаративного электролиза имидазольной соли (**LHBr**) в ацетонитриле методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI). Представлены масс-спектры до начала электролиза (0 мин), 5, 10 и 15 мин от начала электролиза соответственно.

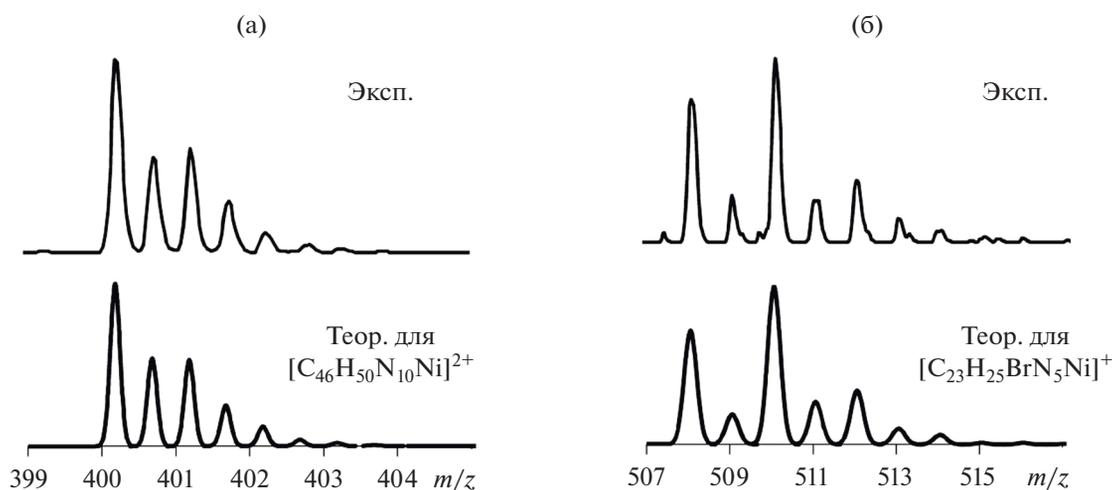


Рис. 4. Теоретические и экспериментальные изотопные распределения для ионов  $[\text{Ni}(\text{L}_c)_2]^{2+}$  (а) и  $[\text{Ni}(\text{L}_c)\text{Br}]^+$  (б).

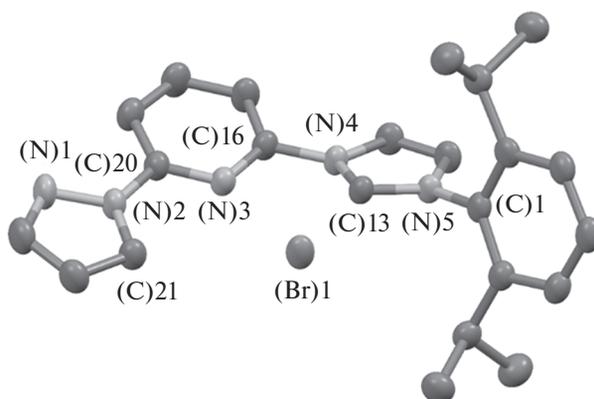


Рис. 5. Структура соединения  $\text{LNHBr}$  в кристалле.

разделением анодного и катодного пространств в присутствии одного эквивалента дибрида никеля наблюдается пик иона  $m/z$  510.1, соответствующий  $N$ -гетероциклическому карбеновому комплексу никеля(II) с одним  $N$ -гетероциклическим карбеновым лигандом и одним бромидом в координационной сфере ( $[\text{Ni}(\text{L}_c)\text{Br}]^+$ ) (рис. 4б). Электрохимическим процессом окисления в данном

случае также является образование ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в результате растворения никелевого анода. Таким образом, было показано, что условия электролиза позволяют изменять стехиометрию процесса, давая возможность генерировать комплексы никеля с заданным числом  $N$ -гетероциклических карбеновых лигандов в координационной сфере (схема 4).

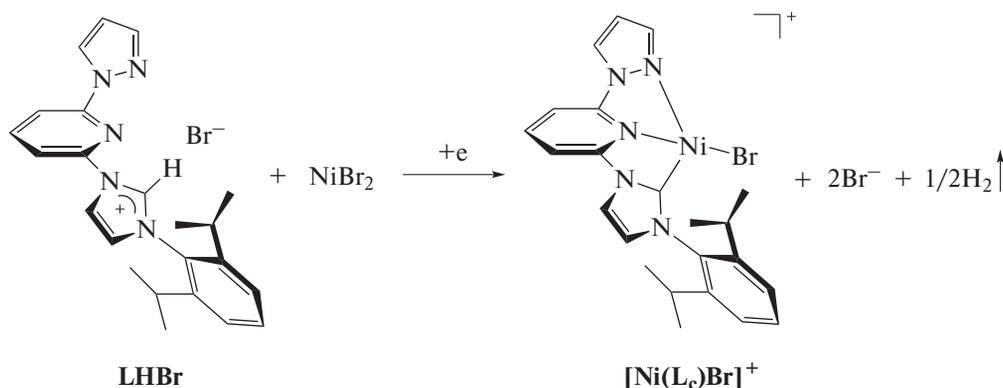


Схема 4.

**Таблица 2.** Избранные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в соединении **LHBr**

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
C1–N5	1.447(7)	C1–N5–C13	127.8(8)
N5–C13	1.334(1)	N5–C13–N4	107.3(1)
C13–N4	1.349(5)	C13–N4–C16	123.9(2)
N4–C16	1.427(2)	N3–C20–N2	114.9(5)
C20–N2	1.398(4)		

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что электрохимическое восстановление стерически загруженной пиразолил-пиридильной имидазолиевой соли 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум бромид на платиновом электроде приводит к образованию *N*-гетероциклического карбенового интермедиата, способного в присутствии ионов никеля(II) образовывать *N*-гетероциклические карбеновые комплексы никеля. Показано, что условия проведения эксперимента оказывают существенное влияние на природу продуктов электрохимических превращений. Так проведение препаративного электролиза в бездиафрагменном электролизере, снабженном электрохимически растворимым никелевым анодом, приводит к образованию никель-органических комплексов, содержащих два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда, а использование диафрагмы позволяет получить комплексы никеля(II) с одним *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом. Полученные результаты позволяют использовать разработанный электрохимический метод генерирования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля для получения важных типов каталитических систем, которые нашли широкое применение в процессах олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов, а также в реакциях кросс- и гомо-сочетания с образованием практически востребованных химических соединений.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные физико-химические исследования в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН (Рег. № АААА-А18-118041760011-2) и программу повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета (Рег. № АААА-А19-119053190012-8) за проведение рентгеноструктурного анализа. З.Н. Гафуров и Д.Г. Яхваров выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований

(РФФИ) за финансовую поддержку электрохимических исследований в рамках научного проекта № 19-33-90288.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гафуров, З.Н., Кагилев, А.А., Кантюков, А.О., Балабаев, А.А., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Классификация и методы получения пинцерных комплексов никеля. *Изв. Академии наук. Сер. химическая*. 2018. № 3. С. 385. [Gafurov, Z.N., Kagilev, A.A., Kanyukov, A.O., Balabaev, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Classification and synthesis of nickel pincer complexes, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, p. 385.]
- Гафуров, З.Н., Кантюков, А.О., Кагилев, А.А., Балабаев, А.А., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. *N*-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания. *Изв. Академии наук. Сер. химическая*. 2017. № 9. С. 1529. [Gafurov, Z.N., Kanyukov, A.O., Kagilev, A.A., Balabaev, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Nickel and palladium *N*-heterocyclic carbene complexes. Synthesis and application in cross-coupling reactions, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, p. 1529.]
- Mercs, L. and Albrecht, M., Beyond catalysis: *N*-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 1903.
- Díez-González, S., Marion, N., and Nolan, S.P., *N*-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 3612.
- Poyatos, M., Mata, J.A., and Peris, E., Complexes with poly(*N*-heterocyclic carbene) ligands: Structural features and catalytic applications, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 3677.
- Luconi, L., Gafurov, Z., Rossin, A., Tuci, G., Sinyashin, O., Yakhvarov, D., and Giambastiani, G., Palladium(II) pyrazolyl-pyridyl complexes containing a sterically hindered *N*-heterocyclic carbene moiety for

- the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, vol. 470, p. 100.
7. Karaca, E.Ö., Akkoç, M., Yasar, S., and Özdemir, I., Pd-*N*-Heterocyclic carbene catalysed Suzuki–Miyaura coupling reactions in aqueous medium, *Arkivoc*, 2018, vol. 5, p. 230.
  8. Şahin, N., PEPPSI-type 2-methyl-2-propenyl-functionalized *N*-heterocyclic carbene-palladium complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activity on Suzuki–Miyaura reaction, *J. Mol. Struct.*, 2019, vol. 1177, p. 193.
  9. McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Skelton, B.W., and White, A.H., Zerovalent Palladium and Nickel Complexes of Heterocyclic Carbenes: Oxidative Addition of Organic Halides, Carbon–Carbon Coupling Processes, and the Heck Reaction, *Organometallics*, 1999, vol. 18, p. 1596.
  10. Inamoto, K., Kuroda, J., Sakamoto, T., and Hiroya, K., Catalytic activities of a bis(carbene)-derived nickel(II)-pincer complex in Kumada–Tamao–Corriu and Suzuki–Miyaura coupling reactions for the synthesis of biaryl compounds, *Synthesis*, 2007, vol. 18, p. 2853.
  11. Lee, C.C., Ke, W.C., Chan, K.T., Lai, C.L., Hu, C.H., and Lee, H.M., Nickel(II) complexes of bidentate *N*-heterocyclic carbene/phosphine ligands: Efficient catalysts for Suzuki coupling of aryl chlorides, *Chem. Eur. J.*, 2007, vol. 13, p. 582.
  12. Xi, Z.X., Zhang, X.M., Chen, W.Z., Fu, S.Z., and Wang, D.Q., Synthesis and structural characterization of nickel(II) complexes supported by pyridine-functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands and their catalytic activities for Suzuki coupling, *Organometallics*, 2007, vol. 26, p. 6636.
  13. Han, F.S., Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: A remarkable advance from palladium to nickel catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, p. 5270.
  14. Inamoto, K., Kuroda, J. I., Kwon, E., Hiroya, K., and Doi, T., Pincer-type bis(carbene)-derived complexes of nickel(II): Synthesis, structure, and catalytic activity, *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, p. 389.
  15. Inamoto, K., Kuroda, J. I., Hiroya, K., Noda, Y., Watanabe, M., and Sakamoto, T., Synthesis and catalytic activity of a pincer-type bis(imidazolin-2-ylidene) nickel(II) complex, *Organometallics*, 2006, vol. 25, p. 3095.
  16. Tu, T., Mao, H., Herbert, C., Xu, M., and Dötz, K.H., A pyridine-bridged bis-benzimidazolyliidene pincer nickel(II) complex: Synthesis and practical catalytic application towards Suzuki–Miyaura coupling with less-activated electrophiles, *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, p. 7796.
  17. Xu, M., Li, X., Sun, Z., and Tu, T., Suzuki–Miyaura cross-coupling of bulky anthracenyl carboxylates by using pincer nickel *N*-heterocyclic carbene complexes: An efficient protocol to access fluorescent anthracene derivatives, *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, p. 11539.
  18. Zhou, Y., Xi, Z., and Chen, W., Dinickel(II) complexes of bis(*N*-heterocyclic carbene) ligands containing [Ni<sub>2</sub>(μ-OH)] cores as highly efficient catalysts for the coupling of aryl chlorides, *Organometallics*, 2008, vol. 27, p. 5911.
  19. Chiu, P.L., Lai, C.L., Chang, C.F., Hu, C.H., and Lee, H.M., Synthesis, structural characterization, computational study, and catalytic activity of metal complexes based on tetradentate pyridine/*N*-heterocyclic carbene ligand, *Organometallics*, 2005, vol. 24, p. 6169.
  20. Wolf, J., Labande, A., Daran, J.C., and Poli, R., Nickel(II) complexes with bifunctional phosphine-imidazolium ligands and their catalytic activity in the Kumada–Corriu coupling reaction, *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, p. 433.
  21. Schneider, S.K., Rentzsch, C.F., Krueger, A., Raubenheimer, H.G., and Herrmann, W.A., Pyridin- and quinolinylidene nickel carbene complexes as effective catalysts for the Grignard cross-coupling reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, vol. 265, p. 50.
  22. Xi, Z.X., Zhou, Y.B., and Chen, W.Z., Efficient Negishi coupling reactions of aryl chlorides catalyzed by binuclear and mononuclear nickel-*N*-heterocyclic carbene complexes, *J. Org. Chem.*, 2008, vol. 73, p. 8497.
  23. Сахапов, И.Ф., Гафуров, З.Н., Бабаев, В.М., Курмаз, В.А., Мухаметбареев, Р.Р., Ризванов, И.Х., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил). *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1197. [Sakharov, I.F., Gafurov, Z.N., Babaev, V.M., Kurmaz, V.A., Mukhametbareev, R.R., Rizvanov, I.Kh., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine), *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1061.]
  24. Гафуров, З.Н., Сахапов, И.Ф., Бабаев, В.М., Добрынин, А.Б., Курмаз, В.А., Метлущка, К.Е., Ризванов, И.Х., Шайхутдинова, Г.Р., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам. *Изв. Академии наук. Сер. химическая*. 2017. № 2. С. 254. [Gafurov, Z.N., Sakharov, I.F., Babaev, V.M., Dobrynin, A.B., Kurmaz, V.A., Metlushka, K.E., Rizvanov, I.K., Shaikhutdinova, G.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Study of the reactivity of organonickel sigma-complexes towards nitriles, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, p. 254.]
  25. Gafurov, Z.N., Musin, L.I., Sakharov, I.F., Babaev, V.M., Musina, E.I., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., The formation of secondary arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)], where Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine, with phenylphosphine, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2016, vol. 191, p. 1475.
  26. Sakharov, I.F., Gafurov, Z.N., Babaev, V.M., Rizvanov, I.Kh., Dobrynin, A.B., Krivolapov, D.B., Khayarov, Kh.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ-bonded aromatic ring: Bro-

- mo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel], *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, p. 131.
27. Gafurov, Z.N., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, p. 1089.
  28. Liu, B., Zhang, Y., Xu, D., and Chen, W., Facile synthesis of metal N-heterocyclic carbene complexes, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, p. 2883.
  29. Sheldrick, G.M., SHELXT: Integrating space group determination and structure solution, *Acta Crystallogr.*, 2015, vol. 71, p. 3.
  30. Sheldrick, G.M., A Short History of SHELX, *Acta Crystallogr.*, 2007, vol. 64, p. 112.
  31. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., and Puschmann, H.J., OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program, *Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, p. 339.
  32. Iwasita, T. and Giordano, M.C., Kinetics of the bromine-tribromide-bromide redox processes on platinum electrodes in acetonitrile solutions, *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 14, p. 1045.
  33. Khusnuriyalova, A.F., Petr, A., Gubaidullin, A.T., Sukhov, A.V., Morozov, V.I., Büchner, B., Kataev, V., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 324.

УДК 541.138:544.636.23

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ $Pb^{2+}$ НА Au(111) В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Н. А. Рогожников<sup>a, b, \*</sup>

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

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

\*e-mail: rogna@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2019 г.

После доработки 06.03.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

На основе кластерной модели поверхности металла методом функционала плотности исследовано взаимодействие гидроксидов свинца с гранью золота (111) в щелочной среде; определены геометрические и энергетические характеристики такого взаимодействия; оценено влияние растворителя на адсорбцию. Проанализировано электронное строение системы и установлено, что основной вклад в формирование молекулярных орбиталей системы обеспечивают преимущественно *d*-орбитали золота и *p*-орбитали кислорода. Участие свинца менее значимо при сопоставимом вкладе *s*- и *p*-орбиталей. Показано, что в щелочных средах адсорбция гидроксидов свинца представляет собой их взаимодействие с адсорбированными на золоте ионами  $OH^-$ , при этом наиболее вероятной формой присутствия свинца на поверхности золота является гидроксокомплекс  $Pb(OH)_3^-$ .

*Ключевые слова:* квантовая химия, поверхность, адсорбция, золото, свинец, гидроксид

DOI: 10.31857/S0424857021020080

### ВВЕДЕНИЕ

Изменение адсорбционных и каталитических свойств металлов при модификации их поверхности катионами чужеродных металлов неоднократно описано в литературе [1–3]. Одной из систем, для которых установлен такой каталитический эффект, является поверхность золотого электрода, контактирующего с раствором, содержащим ионы свинца при их очень низкой концентрации [4–10]. Ускорение электрохимических реакций наблюдается в таких важных процессах как восстановление кислорода в топливных элементах, электрохимический синтез органических веществ, электроосаждение золота и его извлечение из руд. Данный эффект проявляется как в кислых, так и щелочных средах, в том числе сильнощелочных [4, 7–10]. Ион свинца, как катион слабого основания, склонен к гидролизу в слабокислых и нейтральных средах, а так же к реакции с  $OH^-$ -ионами в щелочных электролитах. В зависимости от pH раствора катион  $Pb^{2+}$  образует ряд гидроксидов, начиная с  $PbOH^+$ , который в заметном количестве появляется уже в нейтральных растворах [11], при этом с ростом pH число ионов  $OH^-$  в координационной сфере катиона увеличи-

вается. Для сильно щелочных растворов иону свинца приписывается состав  $PbO_2^{2-}$  [12],  $Pb(OH)_4^{2-}$  [12, 13] или  $PbOON^-$  [14]. Однако согласно [15], в качестве образующихся в разбавленных растворах реально существующих форм гидроксидов свинца, в зависимости от pH, называются только  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)_2$  и  $Pb(OH)_3^-$ . Существование  $PbO_2^{2-}$ ,  $Pb(OH)_4^{2-}$  или  $PbOON^-$  подвергается сомнению и в [16–18].

Экспериментальные исследования взаимодействия ионов свинца с поверхностью золота в основном выполнены в кислых электролитах. Подобные исследования в щелочных растворах немногочисленны [4, 14, 19], причем в данных публикациях предполагается частичный разряд адсорбата при адсорбции. Представления о доминирующих формах свинца на поверхности металлического электрода для щелочных растворов основаны на предположении, что соединения свинца в адсорбированном состоянии и в объеме электролита идентичны по строению. В соответствии с этим предполагается, что свинец адсорбирован в виде  $PbOON^-$  [4, 14], либо  $Pb(OH)_3^-$  [19].

Теоретические исследования взаимодействия в системе “свинец–поверхность золота” на молекулярном уровне ограничены в основном анализом адсорбции атомов свинца [20–23], которые адсорбируются в положении “hollow”. Исследования подобного рода, касающиеся взаимодействия катиона  $Pb^{2+}$  ионного свинца с золотом, ограничены публикацией [24], в которой показано, что ионы свинца, как и его атомы, адсорбируются преимущественно в положении “hollow”, причем при адсорбции сохраняют лишь половину своего заряда.

Цель данной работы – методами квантовой химии проанализировать взаимодействие гидроксидов свинца с незаряженной поверхностью золота.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводились с помощью программного пакета GAMESS-US [25]. Расчеты выполнены на основе метода функционала плотности [26] с использованием гибридного B3LYP функционала [27, 28], который довольно широко используется для вычисления в молекулярных системах, включающих в себя атомы переходных элементов. Для атомов Au и Pb вычисления проводились с использованием псевдопотенциала LANL2DZ и соответствующего ему расщепленного базисного набора для внешних и предвнешних электронных оболочек [29]. Атомы кислорода и водорода описывались с помощью расширенного базисного набора 6-311+G(d, p) [30, 31], который включал в себя диффузные и поляризионные функции. Эффективные атомные заряды на адсорбированных ионах определялись на основе анализа заселенностей орбиталей по методу Левдина [32]. Применение использованного расчетного уровня для оценки первых потенциалов ионизации свинца и золота, а также сродства к электрону золота дало значения этих параметров, равные 680, 908 и 209 кДж/моль, что достаточно близко к соответствующим экспериментальным данным: 716, 890 и 223 кДж/моль [33].

Для вычисления взаимодействия гидроксидов свинца с поверхностью золота фрагмент последней моделировался кластером. В качестве объекта исследования была выбрана грань золота (111), которая наименее склонна к изменению вследствие ее повышенной термодинамической стабильности [34]. Исследования проводились на двухслойном 18-атомном кластере, содержащем 12 атомов – в первом и 6 атомов – во втором поверхностных слоях. Изображение такого кластера и его более подробное описание приводится в [23, 24]. Характерными адсорбционными места-

ми на поверхности являются: “on-top”, “bridge”, а также “hollow”.

Положение атомов металла в кластере принято фиксированным и соответствующим их положению в объеме металла. Межатомное расстояние для золота было принято равным экспериментальной величине 0.288 нм, соответствующей кристаллам этого металла [35]. Координаты атомов адсорбированных гидроксидов в процессе вычислений варьировались.

Для расчетов, в которых рассматривалось влияние растворителя на поверхностные процессы, учет взаимодействия частиц с растворителем проводился на основе модели поляризуемого континуума C-PCM [36–38]. В рамках такой модели диэлектрическая полость в растворителе формируется в соответствии с молекулярной поверхностью находящейся в растворителе частицы. Учет пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости среды производится разбиением системы на области, в которых изменение диэлектрическое постоянное (от низких значений до объемной величины) моделируется посредством введения эффективных атомных радиусов и ряда подгоночных коэффициентов. Описание методики нахождения таких параметров приведено в [36, 37].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Взаимодействие гидроксидов свинца с поверхностью золота*

Согласно [15–18], наиболее вероятными формами гидроксидов свинца в растворе являются  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)_2$  и  $Pb(OH)_3^-$ . Энергии газовой адсорбции этих соединений  $\Delta E_{ads}$  на незаряженной поверхности, характеризующие прочность связи адсорбат–адсорбент, вычислялись как

$$\Delta E_{ads} = E_{Me_{18}-Pb(OH)_n} - E_{Me_{18}} - E_{Pb(OH)_n}. \quad (1)$$

Здесь  $E_{Me_{18}}$ ,  $E_{Me_{18}-Pb(OH)_n}$  и  $E_{Pb(OH)_n}$  – полные энергии металлического кластера, поверхностного комплекса с адсорбированными гидроксидами свинца, а также соответствующих свободных гидроксидов свинца. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора, проведенная по методу противовесов Бойза и Бернарди [39], не превышала 9 кДж/моль, что находится в пределах погрешности расчетов квантово-химических вычислений. По этой причине все значения энергий приводятся без учета этой ошибки, что часто делается при выполнении квантово-химических вычислений для систем с сильным связыванием [40]. Результаты вычислений энергий взаимодействия гидроксидов свинца с кластером золота приведены в табл. 1, в которой представлены также геометри-

**Таблица 1.** Энергии адсорбции гидроксидов свинца ( $\Delta E_{\text{ads}}$ ). Расстояние по нормали от поверхности до атома свинца ( $z_{\text{Pb}}$ ) и до атома кислорода ( $z_{\text{O}}$ ) соединений свинца в адсорбированном состоянии. Длина связи Pb–O ( $R_{\text{Pb-O}}$ ), угол связи O–Pb–O ( $\alpha$ ) и угол связи Pb–O–H ( $\beta$ ). Эффективные атомные заряды по Левдину ( $Q$ ) для адсорбированных и свободных гидроксидов свинца. В скобках приведены значения энергии адсорбции и эффективных атомных зарядов, вычисленных с учетом влияния растворителя

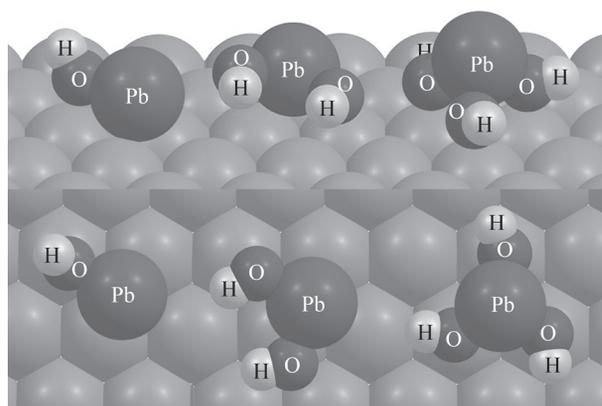
Молекула или ион	$\Delta E_{\text{ads}}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$z_{\text{Pb}}$ , нм	$z_{\text{O}}$ , нм	$R_{\text{Pb-O}}$ , нм	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$Q_{\text{Pb}}$	$Q_{\text{O}}$	$Q_{\text{H}}$
PbOH <sup>+</sup> , адс.	-166 (-20)	0.273	0.282	0.205	–	127	1.09 (1.35)	-0.76 (-0.77)	0.26 (0.30)
Pb(OH) <sub>2</sub> , адс.	-13 (19)	0.358	0.340 и 0.398	0.207	99	122	1.14 (1.22)	-0.79 (-0.85)	0.24 (0.29)
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , адс.	-129 (-33)	0.368	0.243	0.215	89	118	1.06 (1.15)	-0.72 (-0.74)	0.24 (0.28)
PbOH <sup>+</sup> , своб.	–	–	–	0.190	–	178	1.44 (1.56)	-0.73 (-0.86)	0.29 (0.30)
Pb(OH) <sub>2</sub> , своб.	–	–	–	0.204	101	122	1.12 (1.24)	-0.80 (-0.91)	0.24 (0.29)
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , своб.	–	–	–	0.216	94	107	0.95 (1.05)	-0.87 (-0.94)	0.22 (0.26)

ческие и зарядовые параметры, соответствующие газофазной адсорбции на золоте. На рис. 1 показаны адсорбированные в энергетически наиболее выгодном положении гидроксидные формы свинца.

При адсорбции катион PbOH<sup>+</sup> образует умеренно прочную связь с поверхностью, которая заметно уступает связи катиона Pb<sup>2+</sup> с золотом с энергией -773 кДж/моль [24]. Адсорбированный PbOH<sup>+</sup> представляет собой угловой ион, атом свинца которого располагается практически в положении “bridge”, смещение 0.009 нм, тогда как положение атома кислорода смещено на 0.066 нм относительно точки “on-top”. В свободном состоянии PbOH<sup>+</sup> является линейной структурой с несколько более короткой связью Pb–O. Энергия его деформации до формы, соответствующей поверхностному состоянию, составляет 24 кДж/моль. При адсорбции заряд катиона понижается до 0.59 в основном за счет того, что эффективный заряд атома свинца становится менее положительным (от 1.44 до 1.09); заряды атомов кислорода и водорода изменяются очень незначительно.

Молекула Pb(OH)<sub>2</sub> связана с поверхностью очень слабо, по величине энергии связь больше похожа на ван-дер-ваальсову. Ориентация молекулы относительно поверхности близка парал-

лельной, но отличается примерно на 3°. Атом свинца располагается в положении, близком к “hollow”, величина смещения около 0.04 нм. Атомы кислорода удалены от характерных точек поверхности, но располагаются все же несколько ближе к положениям “bridge”, чем к остальным. При адсорбции молекула Pb(OH)<sub>2</sub> практически не деформируется (энергия деформации менее 1 кДж/моль), но приобретает незначительный



**Рис. 1.** Вид сбоку и сверху адсорбированных на поверхности золота гидроксидов свинца.

положительный заряд (0.04). Изменение эффективных атомных зарядов в молекуле также мало, не превышая 0.01–0.02.

Анион  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  несколько слабее связан с поверхностью, чем  $\text{PbOH}^+$ . Остов аниона ( $\text{Pb}-\text{O}_3$ ) представляет собой треугольную пирамиду, своим основанием ориентированную к поверхности. Атом свинца располагается над точкой “hollow” поверхности, смещение составляет не более 0.004 нм. Атомы кислорода находятся в положении “on-top” со смещением 0.006–0.012 нм и удалены на одинаковое расстояние от поверхности (отклонение  $\pm 0.002$  нм). Энергия деформации аниона  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  при адсорбции составляет 55 кДж/моль. Хотя длина связи  $\text{Pb}-\text{O}$  при этом практически не меняется, а углы  $\text{O}-\text{Pb}-\text{O}$  уменьшаются не очень значительно, изменения связаны в основном с переориентацией атомов водорода в анионе. В свободном ионе плоскость, проходящая через атомы H, расположена на большем расстоянии от атома Pb, чем плоскость, проходящая через атомы O; разница в таком удалении около 0.07 нм. В адсорбированном ионе плоскость атомов водорода, напротив, находится ближе к атому Pb, чем плоскость атомов кислорода, примерно на 0.02 нм. В адсорбированном состоянии заряд аниона изменяется до  $-0.38$ , в основном за счет влияния атомов кислорода заряд атома свинца становится более положительным.

Иное положение аниона  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  на золоте энергетически значительно менее выгодно. Например, при ориентации этого иона атомом свинца к поверхности энергия адсорбции понижается до  $-70$  кДж/моль.

Существенное различие в степени переноса заряда при адсорбции  $\text{PbOH}^+$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ , по-видимому, можно объяснить высокой электроотрицательностью золота. По этому показателю золото превосходит все металлы и даже ряд неметаллов, а по сродству к электрону уступает только галогенам [33]. Способность к отдаче электронов у золота относительно невелика, что находит отражение в пониженной степени переноса электронной плотности с золота на катион  $\text{PbOH}^+$ . Напротив, окислительная способность золота более значительна, что и приводит к значительной потере своего заряда анионом  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ .

Для анализа электронного строения системы рассмотрены плотности состояний. Понятие о плотности состояний  $D(E)$  используется для анализа распределения молекулярных орбиталей по энергетическим уровням при их большом количестве. Плотность состояний определяется как количество таких уровней  $N$ , находящихся в ин-

тервале энергий между  $E$  и  $E + dE$ , т.е.  $D(E) = dN/dE$  [41]. Плотность состояний определялась на основе данных, полученных в результате обработки результатов квантово-химических вычислений с помощью программы GaussSum [42]. Для оценки вклада атома или группы атомов в полную плотность состояний используется локальная плотность состояний. При анализе плотности состояний обычно рассматривают область энергий, относящуюся только к заполненной области перекрытия атомных орбиталей между адсорбентом и адсорбатом. Орбитали с более низкими значениями энергии, относящиеся к внутренним орбиталам компонентов системы (в данном случае полностью принадлежащие только золоту или только гидроксидам свинца) и не участвующие в образовании связей адсорбат–адсорбент, традиционно в анализе плотности состояний не учитываются.

Результаты анализа плотности состояний показали, что система адсорбент–адсорбат формируется со значительным преимуществом  $d$ -орбиталями золота. Роль его  $s$ -орбиталей в целом мала. Исключение составляют только область наиболее низких энергий и область высшей занятой молекулярной орбитали (**ВЗМО**) и вблизи нее. ВЗМО формируется исключительно орбиталями золота, причем преимущественно его  $s$ -орбиталями. Вклад  $p$ -орбиталей золота в формирование системы крайне мал.

Адсорбированные гидроксиды свинца связаны с золотом преимущественно за счет  $p$ -орбиталей кислорода. Участие свинца существенно менее значительно, чем участие кислорода. Роль  $s$ - и  $p$ -орбиталей свинца при этом сопоставима. Участие  $s$ -орбитали водорода в связывании гидроксидов свинца с золотом очень мало.

#### *Влияние растворителя на адсорбцию гидроксидов свинца*

Рассмотрение взаимодействия гидроксидов свинца в свободном и адсорбированном состоянии с гидратным окружением выполнено по модели поляризуемого континуума С-РСМ [36–38]. Использование континуальной модели для отображения влияния растворителя на энергетику процессов, протекающих на поверхности, представляется достаточно оправданным. Развитые варианты континуальных моделей учитывают образование первичной оболочки посредством разбиения области растворителя как на ближнюю к иону зону, так и более дальнюю, которые различаются величиной диэлектрической постоянной [36, 38, 43, 44]. Вклад формирования первичной оболочки в процесс сольватации учитывается посредством параметризации, основанной на сопо-

ставлении с экспериментальными данными. Важность правильного подбора количественных характеристик для отдельных атомов при выполнении такой параметризации подчеркивается, например, в [36, 37], где излагается также и методология ее проведения. К числу достоинств континуальных моделей следует отнести учет взаимодействия с удаленными слоями растворителя, поскольку такие слои могут оказать значительное влияние на первичную сольватную оболочку [45].

При вычислениях по модели С-РСМ использовалась параметризация на основе метода УАНФ [36, 37]. Для кислорода и водорода параметры подбирались в соответствии с методикой, описание которой приведено в [36]. Вычисленные по методу УАНФ энергии гидратации  $H_2O$  и  $OH^-$  составили соответственно  $-27$  и  $-438$  кДж/моль, что близко к экспериментальным величинам:  $-26$  и  $-443$  кДж/моль [36]. Для нейтральных атомов золота в вычислениях использовался ван-дер-ваальсов радиус по [46]. Для свинца в расчетах применен радиус  $0.162$  нм, использованный ранее [24] и давший хорошее согласие между экспериментальной и расчетной энергиями гидратации иона свинца.

Процесс адсорбции частицы из водного раствора сопровождается частичным разрушением ее гидратной оболочки и вытеснением с поверхности металла молекул воды. Оба эти эффекта, особенно первый, требуют затрат энергии, в результате энергия адсорбции из раствора становится значительно меньше, чем из газовой фазы. Вычисления энергии адсорбции из раствора проводились по уравнению (1), с тем отличием, что все три слагаемых этого уравнения вычислялись с использованием метода С-РСМ. Как это видно из таблицы, энергия адсорбции заметно понижается, а адсорбция нейтрального гидроксида становится даже энергетически невыгодной. Тот факт, что адсорбция  $Pb(OH)_3^-$  из раствора энергетически более выгодна, по сравнению с адсорбцией  $PbOH^+$ , можно объяснить тем, что энергия гидратации более крупного аниона меньше, чем аналогичный параметр для однозарядного, но более мелкого катиона. В результате затраты энергии на частичную дегидратацию анионного гидроксида при адсорбции, меньше, чем на дегидратацию катионной формы.

Взаимодействие с растворителем поляризует связи в гидроксидах свинца. Для свободных гидроксидов этот эффект наблюдается на всех атомах, причем для атомов свинца и кислорода он более значителен и сопоставим по величине. В адсорбированном состоянии растворитель в большей степени увеличивает заряды атомов свинца. В целом взаимодействие с растворителем препятствует из-

менению зарядов ионов при их переходе из раствора на поверхность. Заряд катионного гидроксида при адсорбции понижается до  $0.88$ , а заряд анионной формы изменяется только до  $-0.62$ . Однако молекула гидроксида увеличивает свой положительный заряд до  $0.10$ . В целом можно сказать, что взаимодействие с растворителем увеличивает заряд адсорбированной частицы по сравнению с адсорбцией из газовой фазы. Последнее представляется вполне естественным, поскольку рост заряда частицы усиливает энергию ее взаимодействия с растворителем.

#### *Учет адсорбции на золоте ионов $OH^-$ и реакции адсорбированных гидроксидов*

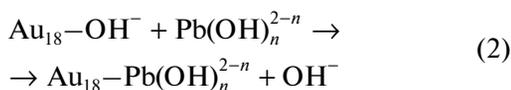
В качестве гидроксидов свинца, способных к взаимодействию с золотом при адсорбции из растворов, следует рассматривать только катион  $PbOH^+$  и анион  $Pb(OH)_3^-$ . Сопоставимость их энергий адсорбции позволяет предположить, что соотношение количеств этих ионов на поверхности во многом будет определяться соотношением их концентраций в объеме электролита. Довольно значительное расхождение областей рН существования в растворе катионного и анионного гидроксидов свинца [11, 15] позволяет заключить, что в области слабощелочных растворов адсорбироваться должен  $PbOH^+$ , тогда как в более щелочных растворах преимущественно следует ожидать адсорбцию  $Pb(OH)_3^-$ . Данные выводы, однако, справедливы лишь при отсутствии на поверхности золота каких-либо иных адсорбатов. Основное различие между процессами, протекающими на поверхности золота в нейтральных и щелочных растворах, заключается в том, что в последнем случае имеет место адсорбция ионов  $OH^-$  на золоте [47–49], которая проявляется при  $pH > 8.5$  [47, 48]. Адсорбируемость  $OH^-$  на золоте, согласно данным [47, 49–51], сопоставима с адсорбатором средней силы  $Cl^-$ , но заметно уступает ионам  $Br^-$  или  $I^-$ .

В используемых щелочных электролитах концентрация ионов  $OH^-$  обычно на несколько порядков превышает содержание свинца в растворе [4, 8–10]. При таком соотношении концентраций поток ионов  $OH^-$  к поверхности также на несколько порядков выше потока соединений свинца. Следовательно, на начальном этапе контакта золота с щелочным раствором, содержащим ионы  $Pb^{2+}$ , поверхность металла со значительным преимуществом заполняется ионами  $OH^-$ , а поэтому процесс адсорбции свинца из щелочного электролита следует рассматривать не как взаимодействие гидроксидов свинца со свободной

поверхностью, а как их переход на поверхность золота, уже содержащую адсорбированные ионы  $\text{OH}^-$ . Отметим, что при появлении на поверхности металла адсорбированных частиц разного сорта могут происходить два явления. Во-первых, может иметь место конкуренция частиц за место на поверхности, в результате происходит вытеснение с поверхности одних частиц другими. В этом случае состояние гидроксидов свинца должно мало отличаться от их состояния при адсорбции на свободной поверхности. Во-вторых, возможно взаимодействие этих гидроксидов с уже адсорбированными гидроксид-ионами с образованием каких-либо соединений. В этом случае состояние адсорбированных свинецсодержащих частиц может быть иным.

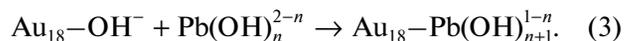
Проведено моделирование адсорбции  $\text{OH}^-$  на кластере  $\text{Au}(111)$ , описание которого приведено выше. Наиболее устойчивым оказалось состояние с положением атома кислорода в положении "bridge", причем с углом между нормалью к поверхности и связью  $\text{O}-\text{H}$ , равным  $117^\circ$ . Для этого состояния величина энергии газофазной адсорбции составляет  $-254$  кДж/моль, что ближе всего к значению  $-272$  кДж/моль из [52]. После учета взаимодействия с растворителем вычисленная энергия адсорбции  $\text{OH}^-$  на золоте понижалась до  $-23$  кДж/моль.

Как показано выше, способность к адсорбции из раствора проявляют только ионы  $\text{PbOH}^+$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ . Поскольку разность энергий взаимодействия с золотом ионов  $\text{OH}^-$  и катионного или анионного гидроксидов свинца, содержащих  $n$  ионов  $\text{OH}^-$  во внутренней сфере, находится в районе около  $+100$  кДж/моль, газофазная реакция вытеснения ионов  $\text{OH}^-$  с поверхности:

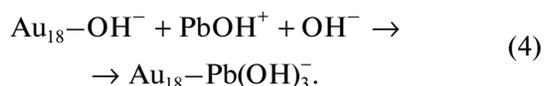


является термодинамически невозможной. Однако при протекании данного процесса в растворе, вследствие вытеснения обладающего высокой энергией гидратации иона  $\text{OH}^-$  с поверхности в электролит, реакция (2) сильно облегчается. В случае  $\text{PbOH}^+$  энергия процесса (2), вычисляемая как разность энергий адсорбции иона  $\text{OH}^-$  и  $\text{PbOH}^+$  из раствора, понижается до  $+3$  кДж/моль, что уже сопоставимо с точностью вычислений и делает процесс (2) более вероятным. В случае  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  вычисляемая таким же образом энергия реакции (2) становится равной  $-10$  кДж/моль, что указывает на возможность появления на поверхности аниона  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  в результате вытеснения  $\text{OH}^-$ .

Для оценки возможности второго пути адсорбции, который можно представить в виде реакции взаимодействия гидроксидов свинца с уже адсорбированным на поверхности ионом  $\text{OH}^-$  с образованием адсорбированного гидроксида с достаточно большей координационной сферой, были вычислены энергии реакции



Для преобладающего в растворе при  $7.5 < \text{pH} < 9.3$  катиона  $\text{PbOH}^+$  [15] энергия газофазной реакции (3) составляет  $-585$  кДж/моль, но с учетом взаимодействия с растворителем эта энергия понижается до  $-122$  кДж/моль. Высокая энергия процесса указывает на то, что катионный гидроксид свинца при переходе на поверхность проявляет значительную склонность к превращению в адсорбированный  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Однако молекулярный гидроксид свинца, как было показано выше, мало склонен к образованию связи с золотом и его энергия адсорбции из раствора даже положительна. Иными словами, за реакцией (3) в случае адсорбции  $\text{PbOH}^+$  должна была бы следовать десорбция гидроксида свинца в форме  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , с энергией такого процесса  $-19$  кДж/моль. Однако образовавшийся в результате реакции (3) адсорбированный  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  также способен присоединять ионы  $\text{OH}^-$  электролита. В итоге суммарная реакция с участием  $\text{PbOH}^+$  имеет вид



Причем энергия газофазной реакции (4) составляет  $-974$  кДж/моль, а с учетом влияния растворителя она понижается до  $-131$  кДж/моль. Следовательно, катион  $\text{PbOH}^+$  при взаимодействии с поверхностью золота с адсорбированными на ней гидроксид-ионами с большой вероятностью превращается в  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ . Появление катионного гидроксида свинца на поверхности, по-видимому, можно ожидать только в результате его непосредственной адсорбции на адсорбционных центрах, свободных от ионов  $\text{OH}^-$ . Можно предполагать, что такая ситуация главным образом реальна в электролитах с наименее щелочной средой, когда таких мест достаточно много, поскольку поверхностная активность гидроксид-иона не очень велика (проявляется при  $\text{pH} > 8.5$  [47]), а концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе слишком мала для превращения на поверхности золота катионного гидроксида в молекулярный. Заметим, что  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , являющийся основным свинецсодержащим компонентом при  $9.3 < \text{pH} < 11.1$  [15], проявляет значительную склонность к взаимодействию с адсорбированными ионами  $\text{OH}^-$ .

Энергия газозной реакции (3) при  $n = 2$  составляет  $-148$  кДж/моль, а с учетом растворителя она понижается до  $-30$  кДж/моль. Последнее означает, что в области преобладания  $Pb(OH)_2$  в электролите он адсорбируется на поверхности с образованием  $Pb(OH)_3^-$ .

При pH больше 11.1 в растворе преимущественно присутствует  $Pb(OH)_3^-$  [15]. Как отмечалось выше, он способен переходить на поверхность в результате вытеснения ионов  $OH^-$ . Однако реакция типа (3) его взаимодействия с адсорбированными гидроксид-ионами (3) составляет  $82$  кДж/моль — для газовой фазы и  $28$  кДж/моль — для раствора, что явно недостаточно для образования адсорбированного  $Pb(OH)_4^{2-}$ .

Для большей полноты анализа состава слоя на поверхности электрода следует также рассмотреть стабильность гидроксидов свинца, адсорбированных на золоте. В качестве таковых прежде всего следует брать  $PbOH^+$  и  $Pb(OH)_3^-$ . Одним из возможных процессов может быть их взаимодействие с ионами  $OH^-$  электролита, сопровождаемое увеличением координационной сферы. Можно также допустить частичную диссоциацию  $Pb(OH)_3^-$  с образованием иных соединений, например  $PbO_2^{2-}$  или  $PbOON^-$  [4, 12, 14]. Вычисления по модели С-РСМ энергий данных реакций показывают: адсорбированный  $PbOH^+$  способен присоединять один или два иона  $OH^-$  электролита, что приводит к формированию молекулярного ( $-115$  кДж/моль) или анионного ( $-145$  кДж/моль) гидроксида свинца. Более отрицательное значение энергии для реакции образования  $Pb(OH)_3^-$  указывает на достаточно высокую вероятность появления дополнительного количества именно этого соединения на поверхности золота за счет трансформации  $PbOH^+$ . Реакция превращения адсорбированного  $Pb(OH)_3^-$  в  $Pb(OH)_4^{2-}$  (за счет присоединения  $OH^-$  из раствора электролита) требует затрат энергии в  $31$  кДж/моль, что свидетельствует против появления последнего на поверхности. Энергия диссоциации на поверхности золота  $Pb(OH)_3^-$  до  $PbO_2^{2-}$  или  $PbOON^-$  достаточно положительна, составляя около  $200$  кДж/моль, что говорит о невозможности их образования на поверхности.

Как следует из представленных вычислений, адсорбированный на золоте катион  $PbOH^+$  способен к присоединению двух гидроксид-ионов с образованием адсорбированного иона  $Pb(OH)_3^-$ . Последнее означает, что область pH существова-

ния свинца на поверхности золота в форме тригидроксида свинца должна сдвинуться в область меньших значений pH за счет реакции адсорбированного  $PbOH^+$  с ионами  $OH^-$  раствора. Сам адсорбированный анион  $Pb(OH)_3^-$  достаточно стабилен и не превращается в другие поверхностные соединения в результате его диссоциации или реакции с гидроксид-ионами раствора.

На основе изложенных здесь результатов можно объяснить обнаруженное в [10] снижение каталитического эффекта при увеличении щелочности раствора, начиная от pH 10.8. При таком pH, согласно [15], свинец в растворе присутствует только в  $Pb(OH)_2$  и  $Pb(OH)_3^-$  в одинаковом количестве. Адсорбированные на золоте ионы  $Pb(OH)_3^-$  частично образуются в результате реакции  $Pb(OH)_2$  с адсорбированными ионами  $OH^-$  и частично вследствие вытеснения ионами  $Pb(OH)_3^-$  ионов  $OH^-$  с поверхности. При дальнейшем подщелачивании раствора содержание в  $Pb(OH)_2$  в растворе снижается, а содержание  $Pb(OH)_3^-$  увеличивается. В результате роль первого способа образования адсорбированного  $Pb(OH)_3^-$  уменьшается, а роль второго увеличивается. При pH выше 11.5  $Pb(OH)_3^-$  становится основным и, далее, единственным свинецсодержащим компонентом электролита. Вследствие этого при pH  $> 12$  адсорбированные ионы  $Pb(OH)_3^-$  появляются только в результате вытеснения ионов  $OH^-$  с поверхности. Не очень большое различие в энергиях адсорбции ионов  $Pb(OH)_3^-$  и  $OH^-$  позволяет предположить, что соотношение их количеств на поверхности зависит от соотношения их концентраций в растворе и при постоянной концентрации свинца адсорбция  $Pb(OH)_3^-$  понижается с ростом pH. Последнее и приводит к снижению каталитического эффекта.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В щелочных растворах свинец, в зависимости от pH, существует в форме гидроксо-соединений  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)_2$  и  $Pb(OH)_3^-$ . Исследование их взаимодействия с поверхностью золота показывает, что достаточно прочную связь с золотом могут образовывать только  $PbOH^+$  и  $Pb(OH)_3^-$ . При их адсорбции происходит частичный перенос заряда на поверхность металла, но взаимодействие с растворителем затрудняет такой перенос.

Анализ плотности состояний показал, что золото участвует в образовании связи адсорбат—ад-

сорбент в основном благодаря своим  $d$ -орбиталям. Со стороны гидроксидов свинца связь осуществляется, с большим преимуществом, за счет  $p$ -орбиталей кислорода. Роль свинца значительно меньше и вклад  $s$ - и  $p$ -орбиталей является сопоставимым.

Процесс адсорбции соединений свинца из щелочных растворов следует рассматривать как взаимодействие с поверхностью золота, на которой уже присутствуют адсорбированные ионы  $\text{OH}^-$ . Появление  $\text{PbOH}^+$  на поверхности возможно только для наименее щелочных электролитов, когда заполнение поверхности золота адсорбированными ионами  $\text{OH}^-$  мало, а потому катионный гидроксид свинца адсорбируется на свободной от гидроксид-ионов части поверхности металла.

Адсорбированный моногидроксид свинца  $\text{PbOH}^+$  способен взаимодействовать с ионами  $\text{OH}^-$  электролита. При увеличении их содержания в растворе его часть, возможно значительная, превращается в  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ . Дигидроксид свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , не способный к непосредственной адсорбции на золоте, реагирует с адсорбированными гидроксид-ионами, также образуя  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ . При этом сами ионы  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  переходят из раствора на поверхность золота только в результате вытеснения адсорбированных ионов  $\text{OH}^-$ . Можно предположить, что основной формой существования свинца на поверхности золота является анион  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ , который является достаточно стабильным соединением.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках направления программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (приоритетное направление V.45, проект V.45.2.4) и тематический план ТП-ХХТ-1\_20.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adžić, R.R. and Despić, A.R., Catalytic effect of metal adatoms deposited at underpotential, *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, p. 3482.
- Петрий, О.А., Лапа, А.С. *Электрохимия адатомных слоев. Итоги науки. Электрохимия*. Полукаров, Ю.М., Ред. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 24. С. 96. [Petrii, O.A. and Lapa, A.S., *Electrochemistry of adatomic layers, Itogi nauki, Electrochemistry* (in Russian), Polukarov, Yu.M., Ed., M.: VINITI, 1987, vol. 24, p. 96.]
- Rhodes, A., Feliu, J.M., Aldaz, A., and Clavilier, J., The influence of polyoriented gold electrodes modified by reversibly and irreversibly adsorbed ad-atoms on the redox behaviour of the Cr(III)/Cr(II), *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 271, p. 127.
- Paliteiro, C. and Martins, N., Electroreduction of oxygen on a (100)-like polycrystalline gold surface in an alkaline solution containing Pb(II), *Electrochim. Acta.*, 1998, vol. 44, p. 1359.
- Oh, I., Gewirth, A.A., and Kwak, J., Electrocatalytic dioxygen reduction on underpotentially deposited Pb on Au(111) studied by an active site blocking strategy, *J. Catal.*, 2003, vol. 213, p. 17.
- Hsieh, S.-J. and Gewirth, A.A., Poisoning the catalytic reduction of peroxide on Pb underpotential deposition modified Au surfaces with iodine, *Surf. Sci.*, 2001, vol. 498, p. 147.
- McJntyre, J.D.E. and Peck, W.F., Electrodeposition of gold, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, p. 1800.
- Бек, Р.Ю., Шураева, Л.И. Влияние ионов свинца на кинетику электроосаждения золота из цианидных электролитов. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 805. [Bek, R.Yu. and Shuraeva, L.I., Effect of lead ions on the kinetics of gold deposition from cyanide electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2004. vol. 40, p. 704.]
- Nicol, M.J., The anodic behaviour of gold. P. II. Oxidation in alkaline solutions, *Gold. Bull.*, 1980, vol. 13, p. 105.
- Бек, Р.Ю., Шураева, Л.И. Электрокатализ адатомами при растворении золота и серебра в цианидных растворах. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 123. [Bek, R.Yu. and Shuraeva, L.I., Electrocatalysis by adatoms at the gold and silver dissolution in cyanide solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 113.]
- Полянский, Н.Г. *Свинец*. М.: Наука, 1986. 357 с. [Polyansky, N.G., *Lead* (in Russian), M.: Nauka, 1986. 357 p.]
- Patnaik, P., *Handbook of inorganic chemicals*, N.Y.: McGraw-Hill, 2003. 1125 p.
- Perera, W.N., Hefter, G., and Sipos, P.M., An investigation of the lead(II)-hydroxide system, *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, p. 3974.
- Swathirajan, S., Mizota, H., and Bruckenstein, S., Thermodynamic properties of monolayers of silver and lead deposited on polycrystalline gold in the underpotential region, *J. Phys. Chem.*, 1982, vol. 86, p. 2480.
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., Sjöberg, S., and Wanner, H., Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2009, vol. 81, p. 2425.
- Carell, B. and Olin, A., Studies on the hydrolysis of metal ions. 31. The complex formation between  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  in  $\text{Na}^+$  ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) medium, *Acta Chem. Scand*, 1960, vol. 14, p. 1999.

17. Ferri, D., Grenthe, I., Hietanen, S., and Salvatore, F., Studies on metal carbonate equilibria. 18. Lead(II) carbonate complexes in alkaline solutions, *Acta Chem. Scand.*, 1987, vol. A41, p. 349.
18. Wang, Y.-Y., Chai, L.-Y., Chang, H., Peng, X.-Y., and Shu, Y.-D., Equilibrium of hydroxyl complex ions in Pb<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, p. 458.
19. Mulvaney, P., Giersig, M., and Henglein, A., Surface chemistry of colloidal gold: deposition of lead and accompanying optical effects, *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 10419.
20. Rojas, M.I., Dassie, S.A., and Leiva, E.P.M., Theoretical study about the adsorption of lead on (111), (100), (110) monocrystalline surfaces of gold, *Z. Phys. Chem.*, 1994, bd. 185, s. 33.
21. Pershina, V., Anton, J., and Jacob, T., Theoretical predictions of adsorption behavior of elements 112 and 114 and their homologs Hg and Pb, *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, p. 084713.
22. Zaitsevskii, A., Wüllen, C. van, Rykova, E.A., and Titov, A.V., Two-component relativistic density functional theory modeling of the adsorption of element 114(eka-lead) on gold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, p. 4152.
23. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов Pb на Au(111). *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 119. [Rogozhnikov, N.A., A quantum-chemical study of the adsorption of Pb atoms on Au(111), *Prot. Met. and Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54. p. 161.]
24. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции ионов Pb<sup>2+</sup> на Au(111). *Электрохимия*. 2019. Т. 1. С. 60. [Rogozhnikov, N.A., Quantum-chemical study of the adsorption of Pb<sup>2+</sup> on Au(111), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 11, p. 902.]
25. Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, p. 1347.
26. Koch, W. and Holthausen, M.C., *A chemist's guide to density functional theory*, Weinheim: Wiley-VCH and John Wiley & Sons, 2001. 293 p.
27. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
28. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabrowski, C.F., and Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 11623.
29. Hay, P.J. and Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, 1985, vol. 82, p. 299.
30. McLean, A.D. and Chandler, G.S., Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z = 11-18$ , *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 5639.
31. Krishnan, R., Binkley, J.S., Seeger, R., and Pople, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 650.
32. Löwdin, P.-O., On the nonorthogonality problem, *Adv. Quantum Chem.*, 1970, vol. 5, p. 185.
33. Dean J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, N. Y.: McGraw-Hill, 1999, p. 4.7, 4.24, 4.29.
34. Titmuss, S., Wander, A., and King, D.A., Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces, *Chem. Rev.*, 1996, vol. 96, p. 1291.
35. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 1176.
36. Barone, V., Cossi, M., and Tomasi, J., A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, p. 3210.
37. Barone, V. and Cossi, M., Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A.*, 1998, vol. 102, p. 1995.
38. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., and Barone, V., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comp. Chem.*, 2003, vol. 24, p. 669.
39. Boys, S.F. and Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.*, 1970, vol. 19, p. 553.
40. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 2007. P. 227.
41. Schleyer, P.v.R., *Encyclopedia of computational chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 1998. vol. 1, p. 700.
42. O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., and Langner, K., Software news and updates cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, 2008, vol. 29, p. 839.
43. Chambers, C.C., Hawkins, G.D., Cramer, C.J., and Truhlar, D.C., Model for aqueous solvation based on class IV atomic charges and first solvation shell effects, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 16385.
44. Li, K., Li M., and Xue, D., Solution-Phase Electronegativity Scale: Insight into the Chemical Behaviors of Metal Ions in Solution, *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, p. 4192.
45. Da Silva, E.F., Svendsen, H.F., and Merz, K.M., Explicitly representing the solvation shell in continuum solvent calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, p. 6404.
46. Bondi, A., Van der waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, p. 441.
47. Bode, D.D., Jr., Andersen, T.N., and Eyring, H., Anion and pH effects on the potentials of zero charge of

- gold and silver electrodes, *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 792.
48. Бек, Р.Ю., Махнырь, Н.В., Зелинский, А.Г. Емкость двойного слоя обновляемого золотого электрода. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 1607. [Bek, R.Yu., Makhnyr', N.V., and Zelinskii, A.G., Capacitance of electric double-layer at a recoverable gold electrode, *Sov. Electrochem.*, 1975, vol. 11, p. 1503.]
49. Chen, A. and Lipkowski, J., Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode, *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 682.
50. Zhichao, S. and Lipkowski, J., Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 225.
51. Zhichao, S., Lipkowski, J., Chen, A., Pettinger, B., and Bilger, C., Ionic adsorption at the Au(111) electrode, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 2875.
52. Pessoa, A.M., Fajín, J.L.C., Gomes, J.R.B., and Cordeiro, M.N.D.S., Ionic and radical adsorption on the Au(hkl) surfaces: A DFT study, *Surf. Sci.*, 2012, vol. 606, p. 69.