

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 5, 2022

Возможные причины деградации литий-серных аккумуляторов <i>Т. Л. Кулова, С. А. Ли, Е. В. Рыжикова, А. М. Скундин</i>	203
Электрохимический синтез покрытий на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты на анодированной графитовой фольге, модифицированных графеновыми нанолитами и оксидами марганца <i>В. В. Абаляева, Н. Н. Дремова, Ю. В. Баскакова, Е. Н. Кабачков, С. А. Баскаков, О. Н. Ефимов</i>	211
Материалы на основе нановолокон оксида ванадия для электродов электрохимических источников энергии <i>А. С. Шарлаев, О. Я. Березина, Е. Н. Колобова, В. В. Кондратьев</i>	226
Формирование и физико-химические свойства композиционных электрохимических покрытий сплавом олово–никель с диоксидом кремния, инкапсулированным наноразмерным диоксидом титана <i>А. В. Пянко, О. А. Алисиенок, П. Б. Кубрак, А. А. Черник</i>	234
Погрешность приближенных расчетов степени диссоциации слабых бинарных электролитов <i>А. В. Гребенник, О. А. Райтман</i>	242

УДК 544.6:621.355

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2022 г. Т. Л. Кулова^а, С. А. Ли^б, Е. В. Рыжикова^б, А. М. Скундин^а *^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия^бНациональный исследовательский университет (МЭИ), Москва, 111250 Россия

*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2021 г.

После доработки 29.06.2021 г.

Принята к публикации 10.08.2021 г.

Для оценки возможных механизмов деградации литий-серных аккумуляторов при циклировании проведен анализ циклических вольтамперограмм серного электрода в нормализованных координатах. Показано, что снижение емкости на низковольтной площадке при циклировании соответствует уменьшению количества активного вещества, участвующего в процессе восстановления, а сокращение высоковольтной площадки характеризуется уменьшением глубины восстановления. Измерена растворимость серы в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (1 : 1), которая при комнатной температуре составляет около 0.2 М, и сделан вывод, что процесс челночного переноса полисульфидов является не единственной причиной деградации, а существенный вклад вносит также и перенос растворенной серы.

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, полисульфиды лития, деградация емкости при циклировании

DOI: 10.31857/S0424857022050085

ВВЕДЕНИЕ

Литий-серные аккумуляторы в последнее время привлекают к себе особое внимание, как возможная замена современным литий-ионным аккумуляторам [1–3]. Электрохимическая система литий-серного аккумулятора очень проста (активный материал положительного электрода — это элементарная сера, а отрицательным электродом служит металлический литий), токообразующая реакция разряда сводится к образованию сульфида лития Li_2S , но детальный механизм реакций разряда и заряда необычайно сложен и до сих пор представляет предмет исследований. С определенным приближением можно считать, что первичная стадия разряда сводится к восстановлению серы, существующей в виде октетов S_8 , до анионов S_8^{2-} . Затем следует цепочка восстановительных стадий с образованием анионов S_6^{2-} и S_4^{2-} . Эти процессы протекают при почти неизменяющемся потенциале в интервале 2.1–2.4 В (в зависимости от тока разряда). При последующем восстановлении ионов таких длинноцепочечных полисульфидов образуются ионы S_2^{2-} и нерастворимые короткоцепочечные полисульфиды Li_2S_2 . Образование Li_2S_2 происходит в ин-

тервале потенциалов 1.7–2.1 В, а при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную сторону образуется конечный продукт разряда — нерастворимый Li_2S . На катодных гальваностатических кривых отмечаются наклонный участок, соответствующий образованию Li_2S_8 , Li_2S_6 и, возможно, Li_2S_4 , и почти горизонтальный участок, соответствующий дальнейшему восстановлению короткоцепочечных полисульфидов лития с образованием твердых продуктов. На катодных ветвях циклических вольтамперограмм отмечаются два хорошо выраженных экстремума. Процесс заряда (окисления сульфида и полисульфидов) также происходит ступенчато: на гальваностатических кривых отмечаются две площадки, потенциалы которых различаются не более чем на 0.2 В, а на анодных ветвях циклических вольтамперограмм часто отмечается один широкий экстремум, представляющий собой суперпозицию нескольких пиков.

Важнейшим процессом, протекающим в литий-серных аккумуляторах, является челночный перенос серы между разноименными электродами. Подходящие к отрицательному электроду растворенные полисульфиды лития способны химически восстанавливаться элементарным литием с образованием более короткоцепочечных полисульфидов

(например, по уравнению $2\text{Li} + \text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4$) или просто сульфида лития ($6\text{Li} + \text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow 4\text{Li}_2\text{S}$). Такое химическое восстановление не связано с расходом катодного электричества. Продукты химического восстановления могут подходить к положительному электроду, где могут окисляться в обычном анодном процессе, или химически окисляться при взаимодействии с серой (например, $\text{Li}_2\text{S}_4 + 2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_6$). Челночный перенос полисульфида приводит к саморазряду, а также к различию в анодном и катодном количестве электричества (как правило, анодное количество электричества превышает катодное количество электричества в одном и том же цикле).

В настоящей работе процессы заряда и разряда серного электрода исследованы методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии, причем второй метод позволил получить более интересные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления рабочих электродов использовали порошок серы (Sigma-Aldrich, reagent grade, powder), сажу Ketjen Black EC300J (Akzo Nobel Chemical Inc.) в качестве электропроводной добавки и Кунат LBG-2 (Arkema) в качестве связующего. Для приготовления активной массы смешивали 70% серы, 20% сажи и 10% связующего, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich). Активную массу намазывали на подложки из нержавеющей стали¹ размером 15×15 мм, подсушивали при температуре 50°C для испарения N-метилпирролидона и прессовали давлением 1000 кг/см^2 . Затем электроды сушили под вакуумом при температуре 50°C в течение 16 ч для удаления следов влаги. Содержание серы на электродах составляло 8–10 мг/см^2 . Для изготовления литиевых электродов на такие же подложки с помощью вальцов накатывали металлический литий ЛЭ-1 слоем толщиной около 0.1 мм.

Электрохимические исследования проводили с использованием трехэлектродных ячеек, содержащих рабочий электрод и два литиевых электрода – один в качестве противоэлектрода, другой как электрод сравнения. Ячейки состояли из тefлонового цилиндрического корпуса с фланцем и тefлоновой крышки с ответным фланцем. Во фланце корпуса имелась кольцевая канавка для резинового уплотнения (o-ring). Крышка и корпус соединялись с помощью трех болтов, такая конструкция обеспечивала надежную герметизацию даже при выводе токоотводов в виде никеле-

вых полосок толщиной 50 мкм между фланцами. В корпус ячейки вставлялся цилиндрический вкладыш с прорезью шириной 6 мм, в которую плотно вставлялась электродная сборка. В середине этой сборки располагался рабочий электрод, а по краям – противоэлектрод и электрод сравнения. Между всеми электродами располагался сепаратор из нетканого полипропилена производства НПО “Уфим” (Москва, Россия) в виде ленты, ширина которой на 10 мм превышала высоту электродов. Толщина сепаратора между рабочим электродом и противоэлектродом составляла около 50 мкм. Ячейки собирали и заливали электролитом в герметичном перчаточном боксе производства ЗАО “Спектроскопические системы” (Россия). В атмосфере бокса содержание кислорода и паров воды не превышало 1 ppm. В качестве электролита использовали 1 М раствор $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ (3 М) в эквивалентной смеси диоксолана с диметоксиэтаном. Содержание воды в электролите, измеренное титрованием по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm) не превышало 30 ppm. Такой электролит довольно часто используется при исследовании литий-серных аккумуляторов [5, 6]. Общий объем электролита в ячейке составлял 1 мл, причем большая доля электролита находилась в придонном пространстве над электродной сборкой. Весь сепаратор и пористый активный слой положительного электрода всегда были полностью пропитаны электролитом. Для регистрации вольтамперограмм использовался потенциостат Р-20Х (Элинс, Россия). Скорость развертки потенциала составляла 0.1 мВ/с. Гальваностатическое циклирование проводили с использованием многоканального зарядно-разрядного комплекса АЗРИВК-50-10В (Бустер, Россия). При расчетах емкости из вольтамперограмм проводили интегрирование анодной или катодной ветви вольтамперограммы во всем интервале развертки потенциала и емкость Q рассчитывали по обычному уравнению

$$Q = (1/v) \int_{E_{\text{нач}}}^{E_{\text{кон}}} IdE,$$

где $E_{\text{нач}}$ и $E_{\text{кон}}$ – начальный и конечный потенциалы развертки, v – скорость развертки потенциала, I – ток. Удельную емкость нормировали на массу серы в электроде. Для оценки растворимости серы в смеси диоксолана с диметоксиэтаном навески серы помещались в бюксы, заливались определенным количеством растворителя и выдерживались при комнатной температуре в течение недели. Предполагалось, что при этом образовывался насыщенный раствор серы. Затем этот раствор отбирался шприцем из бюкса, и влажный остаток серы подсушивался и вновь взвешивался. По убыли массы серы с учетом объема добавлен-

¹ В [4] было обнаружено, что использование электродной подложки из нержавеющей стали приводит к ускоренному саморазряду серного электрода, однако физического объяснения этому факту не приведено.

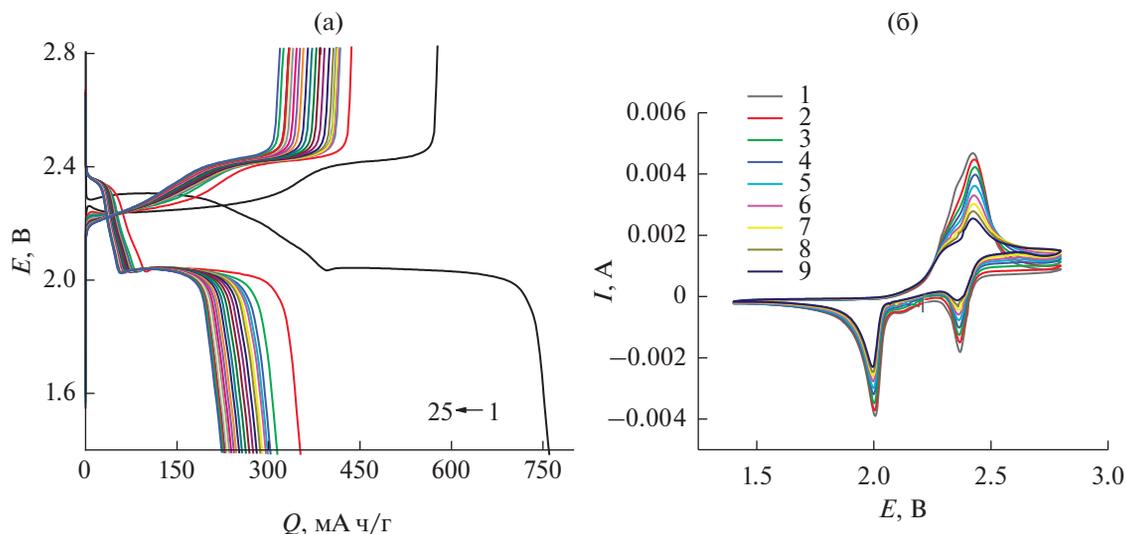


Рис. 1. Типичные гальваностатические кривые первых двадцати пяти циклов при токе 208 мА/г (а) и циклические вольтамперограммы девяти циклов при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с (б). Числа на рисунках — номера циклов.

ного растворителя рассчитывали ее растворимость в смеси диоксолана с диметоксиэтаном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные результаты гальваностатических (рис. 1а) и циклических вольтамперометрических (рис. 1б) измерений. Вид гальваностатических кривых с двумя хорошо выраженными катодными площадками, в общем, соответствует большинству литературных данных [1, 3]. Общий вид вольтамперограмм также, в основном, соответствует опубликованным данным.

При циклировании как в гальваностатическом, так и в потенциодинамическом режимах происходит снижение разрядной и зарядной емкости (деградация электрода), причем темп этого снижения сильно зависит от экспериментальных условий. На рис. 2 приведены зависимости разрядной (катодной) и зарядной (анодной) емкости при потенциодинамических измерениях со скоростью развертки потенциала 0.1 мВ/с.

Как видно, по мере циклирования скорость снижения емкости уменьшается. Этот факт зафиксирован во многих работах (см., например, [7]), хотя иногда отмечают некоторый рост емкости по мере циклирования в начальной фазе измерений. Характерно, что анодная емкость во всех циклах, кроме первого, превышает катодную емкость, и кумулятивно это превышение оказывается довольно значительным (за 35 циклов превысило теоретическую емкость серного электрода, рис. 3).

Для выяснения механизма деградации серного электрода полезно более подробно рассмотреть результаты циклической вольтамперометрии.

Учитывая значительную деградацию, целесообразно анализировать циклические вольтамперограммы с разным масштабом по оси тока на разных этапах циклирования. На рис. 4 приведены катодные ветви вольтамперограмм начального этапа (1–12 циклы). Кривые на рис. 4а приведены в натуральных координатах (ток в расчете на массу серы), а на рис. 4б — в нормированных координатах (отношение тока к катодной емкости в каждом цикле). Как видно, в нормированных координатах все кривые (кроме кривой 1-го цикла) в максимуме в области около 2.0 В практически сливаются, т.е. снижение емкости соответствует

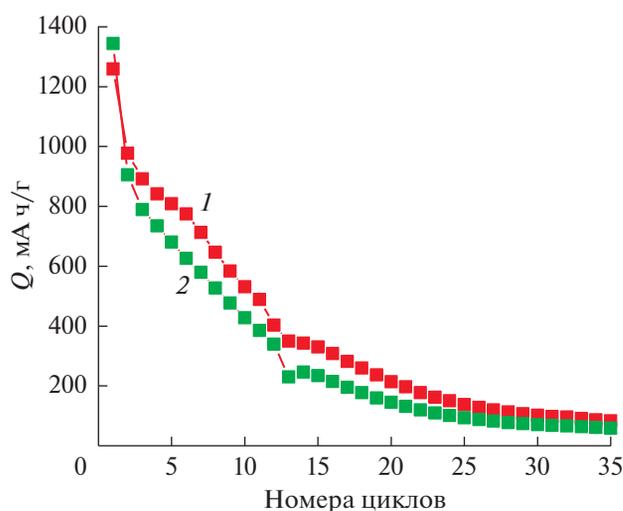


Рис. 2. Изменение зарядной (1) и разрядной (2) емкости при циклировании в потенциодинамическом режиме.

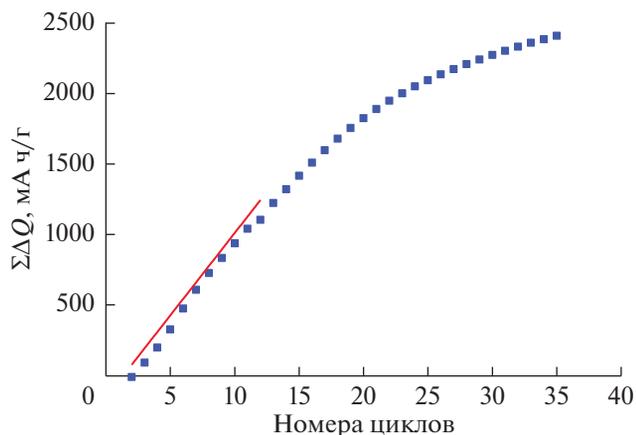


Рис. 3. Кумулятивное превышение зарядной емкости над разрядной при циклировании в потенциодинамическом режиме.

уменьшению количества активного вещества, участвующего в процессе, соответствующем данному максимуму. Для максимума в области 2.3–2.4 В эта закономерность не выполняется.

Аналогичные данные для среднего (14–19 циклы) и конечного (15–35 циклы) этапов циклирования приведены на рис. 5 и 6. Видно, что здесь все кривые в максимуме в области около 2.0 В в нормированных координатах абсолютно совпадают. Характерно, что по мере циклирования уменьшается доля заряда, затрачиваемого в области потенциалов 2.3–2.4 В. На гальваностатических разрядных кривых это выражается в сокращении более высоковольтной площадки.

Такой же подход для анализа анодных ветвей вольтамперограмм приведен на рис. 7–9. На анодных участках вольтамперограмм можно раз-

личить 2, 3 или даже 4 максимума, потенциалы которых заметно изменяются по мере циклирования. Так, на 1-м и 2-м циклах проявляется только один довольно острый анодный максимум при потенциале около 2.40 В. Уже на 8–12-м циклах можно выделить четкие максимумы при потенциалах 2.26–2.30 и около 2.42 В. Начиная с 12-го цикла проявляется максимум при потенциале около 2.80 В.

Нормировка анодной ветви на начальном этапе циклирования, как видно, не приводит к слиянию кривых разных циклов (см. рис. 7а и 7б). В дальнейшем, и особенно, на последней стадии циклирования, анодные кривые в нормированных координатах почти сливаются, что свидетельствует об общности природы деградации как в процессе разряда, так и в процессе заряда. Изменение формы вольтамперограмм по мере циклирования свидетельствует об изменении соотношения скоростей отдельных стадий превращений полисульфидов лития.

С учетом ступенчатого характера восстановления серы и полисульфидов, и обратного процесса окисления сульфида лития было бы логично приписать разные экстремумы на циклических вольтамперограммах разным стадиям, упомянутым во введении. В работе [8] методом измерения ЭДС и квантово-химическими расчетами были получены значения равновесных потенциалов для систем $S_8 + 2Li^+ + 2e \rightarrow Li_2S_8$; $Li_2S_8 + 2Li^+ + 2e \rightarrow Li_2S_6 + Li_2S_2$; $Li_2S_6 + 2Li^+ + 2e \rightarrow Li_2S_4 + Li_2S_2$; $Li_2S_8 + 2Li^+ + 2e \rightarrow 2Li_2S_4$; $Li_2S_4 + 2Li^+ + 2e \rightarrow Li_2S_3 + Li_2S$; $Li_2S_3 + 2Li^+ + 2e \rightarrow Li_2S_2 + Li_2S$ и $Li_2S_2 + 2Li^+ + 2e \rightarrow 2Li_2S$, которые оказались равными, соответственно, 2.33, 2.30, 2.32, 2.29, 2.15, 1.41 и 1.23 В относительно литиевого электрода.

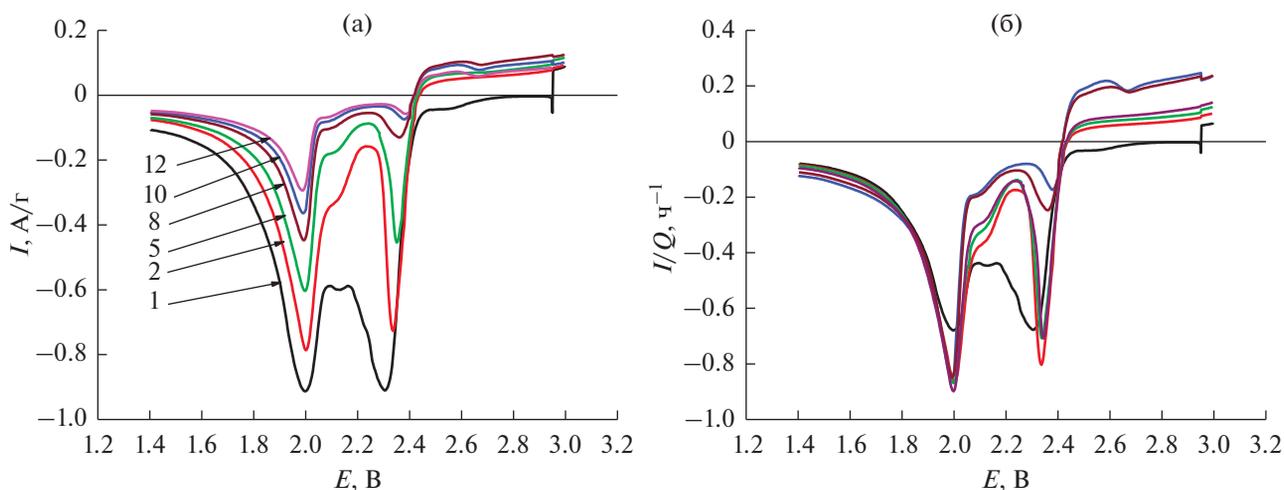


Рис. 4. Катодные участки вольтамперограмм на начальном этапе циклирования в натуральных координатах (а) и в нормированных координатах (б). Числа на рис. 4а – номера циклов.

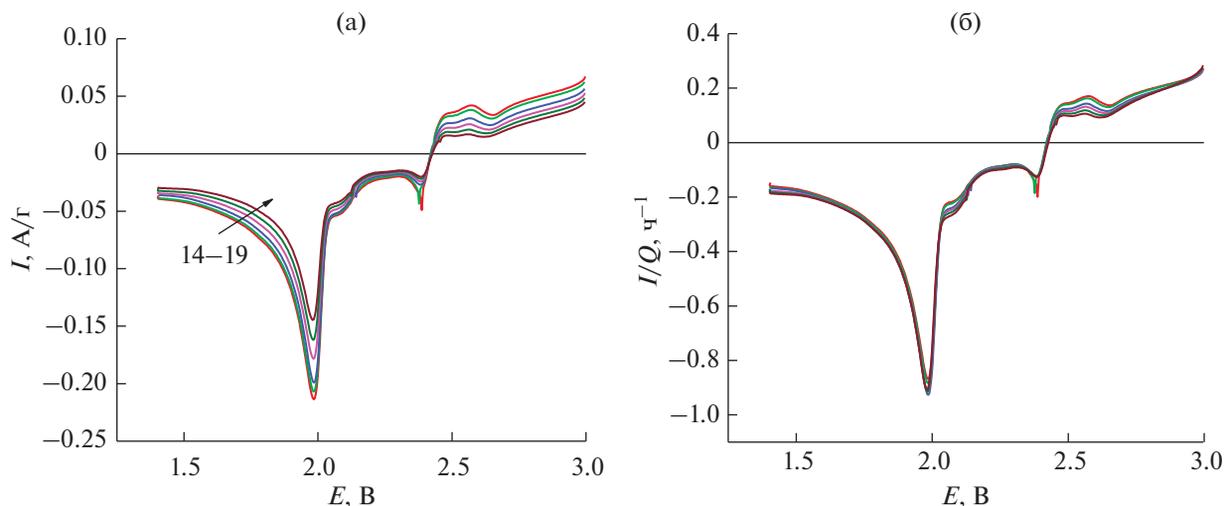


Рис. 5. Катодные участки вольтамперограмм на среднем этапе циклирования в натуральных координатах (а) и в нормированных координатах (б). Числа на рис. 5а – номера циклов.

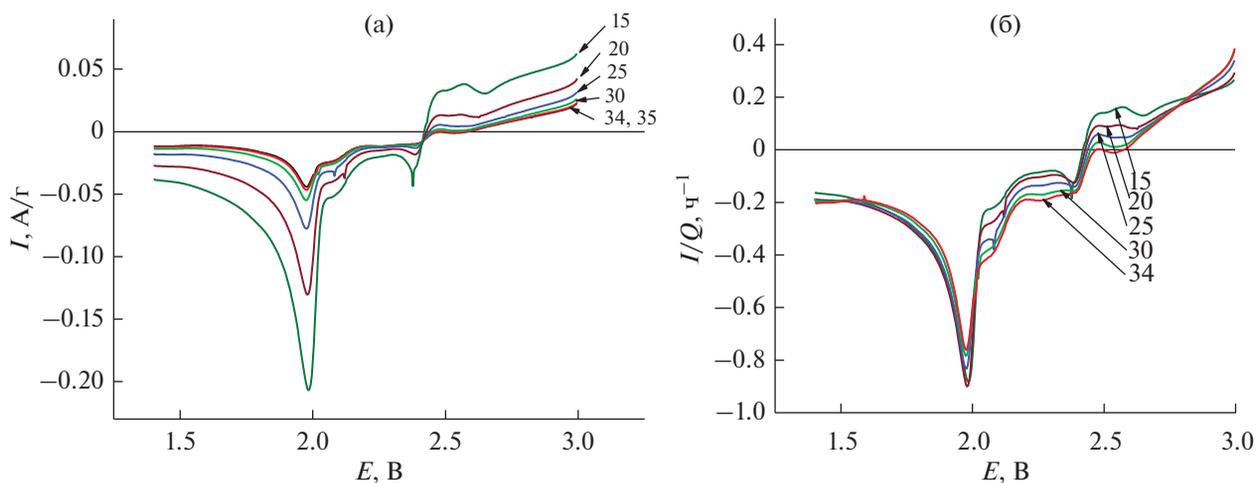


Рис. 6. Катодные участки вольтамперограмм на конечном этапе циклирования в натуральных координатах (а) и в нормированных координатах (б). Числа на рисунках – номера циклов.

(Следует подчеркнуть, что перечень возможных равновесий с участием различных полисульфидов не исчерпывается приведенным выше набором). Как видно, равновесные потенциалы первых четырех систем (образование Li_2S_8 , Li_2S_6 и Li_2S_4) очень близки, а образование Li_2S термодинамически возможно только при потенциалах отрицательнее 1.4 В.

С большей или меньшей вероятностью катодный экстремум при потенциале около 2.0 В можно отнести к процессу восстановления Li_2S_4 , хотя при сравнении абсолютных значений потенциала экстремума с теоретическим значением равновесного потенциала следует учитывать поляризацию, оценить которую очень трудно. Отнесение других экстремумов к каким-либо определенным

редокс-процессам с участием полисульфидов лития невозможно из-за многообразия этих процессов и уже отмеченной близости их равновесных потенциалов.

Заслуживает внимания факт эволюции катодных экстремумов в диапазоне потенциалов от 2.0 до 2.4 В по мере циклирования на начальном этапе (с 1-го по 12-й цикл, рис. 4б), и дальнейшая практическая неизменность этих участков (по крайней мере, при представлении в нормированных координатах).

Отдельными опытами было показано, что при регистрации циклических вольтамперограмм в расширенном диапазоне потенциалов (от 1.4 до 3.6 В) в области потенциалов положительнее 3.0 В

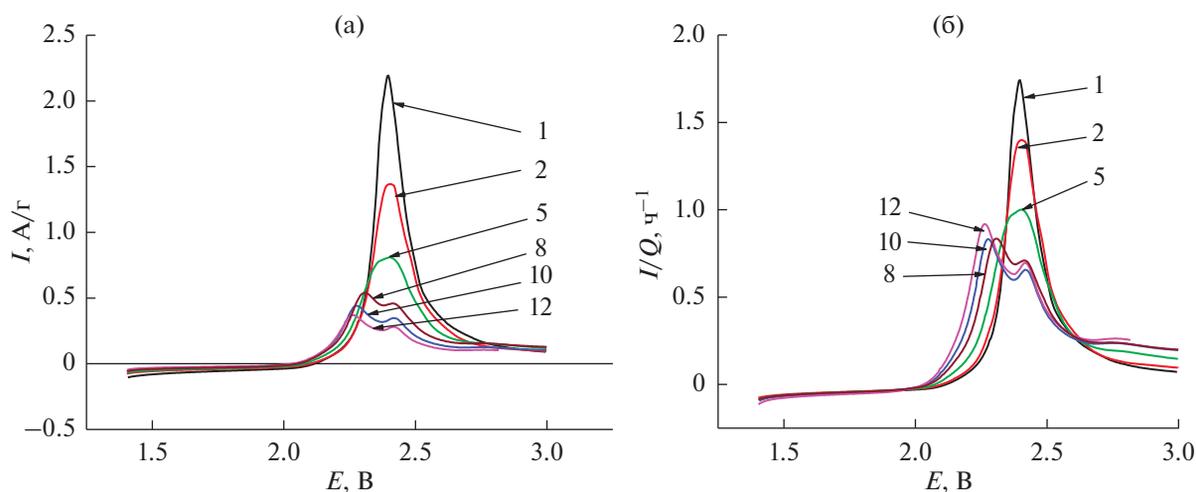


Рис. 7. Анодные участки вольтамперограмм на начальном этапе циклирования в натуральных координатах (а) и в нормированных координатах (б). Числа у кривых – номера циклов.

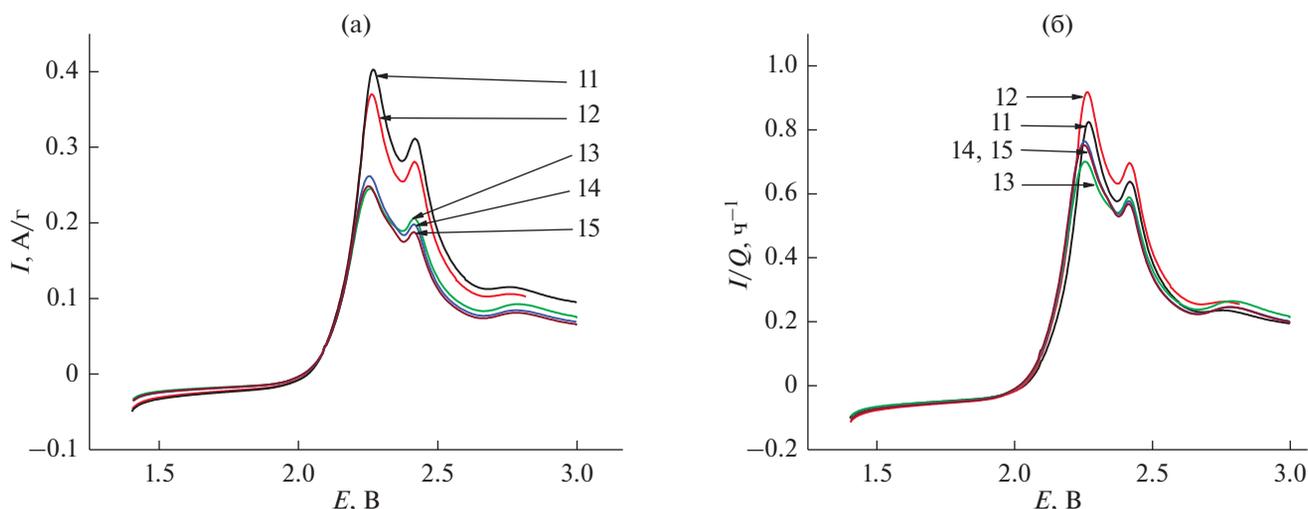


Рис. 8. Анодные участки вольтамперограмм на среднем этапе циклирования в натуральных координатах (а) и в нормированных координатах (б). Числа у кривых – номера циклов.

не обнаруживалось никакого анодного процесса, связанного, например, с окислением электролита.

В настоящее время большинство исследователей признает, что именно челночный перенос полисульфидов является основным механизмом деградации литий-серных аккумуляторов (см., напр., обзоры [1, 2, 9, 10]). Однако следует учитывать и возможность челночного переноса собственно серы, что обычно не принимается во внимание. Растворимость серы в электролите может быть вполне заметна (она сильно зависит от природы растворителя). Растворенная сера может подходить к литиевому электроду и расходоваться там на чисто химическое взаимодействие, например, по реакции $S + 2Li \rightarrow Li_2S$, а при достаточно высокой концентрации растворенной серы

и по реакциям с образованием полисульфидов. Образовавшийся твердый сульфид может частично осаждаться на поверхности лития, приводя к его пассивации, а частично взаимодействовать с длинноцепочечными полисульфидами (а также и с растворенной в электролите серой), переходя в растворимые полисульфиды с более короткой цепью (например, $2Li_2S + Li_2S_8 \rightarrow 2Li_2S_2 + Li_2S_6$), способные переноситься к положительному электроду. Для оценки возможного влияния такого процесса на эффективность циклирования в настоящей работе была оценена растворимость серы в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (измерить растворимость серы в электролите методически гораздо сложнее, а кроме того, растворенная сера взаимодействует с растворенными

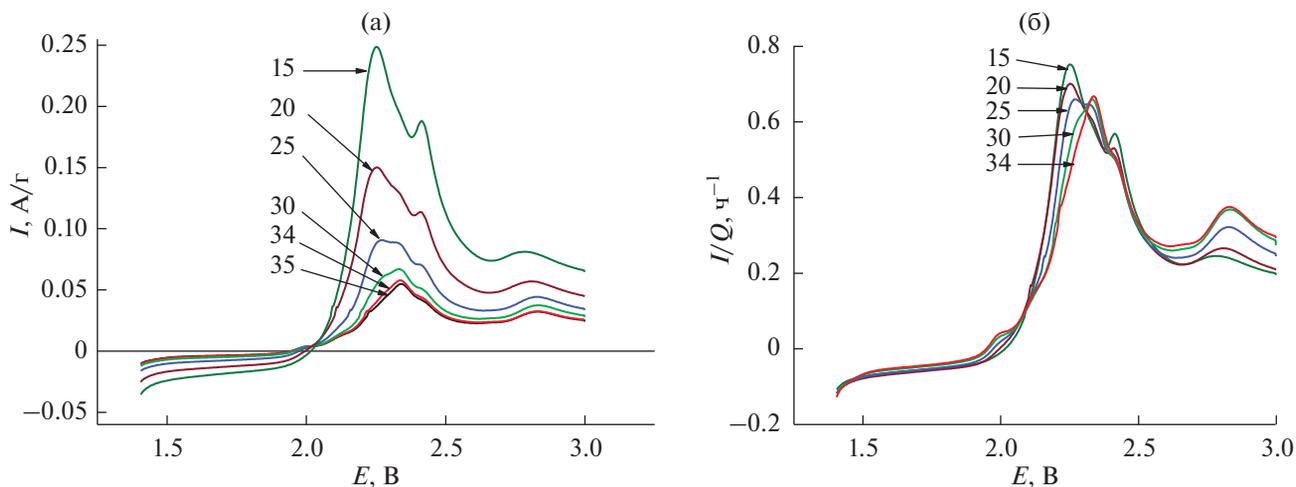


Рис. 9. Анодные участки вольтамперограмм на конечном этапе циклирования в натуральных координатах (а) и в нормированных координатах (б). Числа у кривых – номера циклов.

полисульфидами, что приводит к кажущемуся увеличению ее растворимости). Было установлено, что при комнатной температуре растворимость серы составляет около 0.2 М, что делает вклад переноса растворенной серы довольно заметным.

Очевидно, что перенос растворенной серы будет тем больше, чем дольше длится цикл разряда-заряда, то есть чем меньше будет ток циклирования. Были проведены эксперименты с гальваностатическим циклированием с токами 208, 335 и 624 мА/г. Среднее превышение зарядной емкости над разрядной составило в этих опытах 110, 12 и 5 мА ч/г (рис. 10), что подтверждает предположение об участии растворенной серы в процессе челночного переноса.

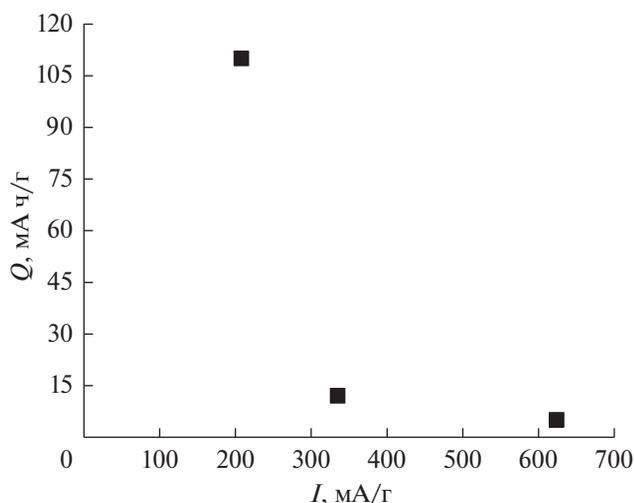


Рис. 10. Среднее превышение зарядной емкости над разрядной при разных токах циклирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методами гальваностатического цилирования и циклической вольтамперометрии исследована система литий–сера для определения механизма электрохимических и химических процессов, а также для выявления причин деградации разрядной и зарядной емкостей. Анализ вольтамперограмм в нормализованных координатах позволил сделать следующие выводы: для литий-серных аккумуляторов присуща общая природа деградации разрядного и зарядного процессов, причем снижение емкости на низковольтной площадке соответствует убыли активного вещества, а сокращение высоковольтной площадки характеризуется уменьшением доли заряда. Была измерена растворимость серы в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (1 : 1), которая при комнатной температуре составляет около 0.2 М. Таким образом, процесс челночного переноса полисульфидов является не единственной причиной деградации, а существенный вклад вносит также и перенос растворенной серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.-H., Zu, C., and Su, Y.-S., Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11751.

2. Kang, W., Deng, N., Ju, J., Li, Q., Wu, D., Ma, X., Li, L., Naebe, M., and Cheng, B., A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, p.16541.
3. Колосницын, В.С., Карасева, Е.В. Литий-серные аккумуляторы: проблемы и решения. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 548. [Kolosnitsyn, V.S. and Karaseva, E.V., Lithium–sulfur batteries: problems and solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 506.]
4. Ryu, H.S., Ahn, H.J., Kim, K.W., Ahn, J.H., Cho, K.K., and Nam, T.H., Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGDME liquid electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, p. 1563.
5. Mikhaylik, Y., Electrolytes for lithium sulfur cells. US Pat. no. 7354680. 08.04.2008.
6. Zhao, M.-Q., Peng, H.-J., Tian, G.-L., Zhang, Q., Huang, J.-Q., Cheng, X.-B., Tang, C., and Wei, F., Hierarchical Vine-Tree-Like Carbon Nanotube Architectures: In-Situ CVD Self-Assembly and Their Use as Robust Scaffolds for Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 7051.
7. Wang, J., Wu, Y., Shi, Z., and Wu, C., Mesoporous carbon with large pore volume and high surface area prepared by a co-assembling route for Lithium–Sulfur Batteries, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 144, p. 307.
8. Кузьмина, Е.В., Карасева, Е.В., Чудова, Н.В., Мельникова, А.А., Колосницын, В.С. О возможности определения термодинамических функций электрохимической системы Li–S методом ЭДС. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1215. [Kuz'mina, E.V., Karaseva, E.V., Chudova, N.V., Mel'nikova, A.A., and Kolosnitsyn, V.S., On the Possibility of Determination of Thermodynamic Functions of the Li–S Electrochemical System Using the EMF Method, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 978.]
9. Song, M.-K., Cairns, E.J., and Zhang, Y., Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities, *Nanoscale*, 2013, vol. 5, p. 2186.
10. Ji, X. and Nazar, L.F., Advances in Li–S batteries, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 9821.

УДК 541.64:542(943+952)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА АНОДИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫМИ НАНОЛИСТАМИ И ОКСИДАМИ МАРГАНЦА

© 2022 г. В. В. Абалева^{а, *}, Н. Н. Дремова^а, Ю. В. Баскакова^а, Е. Н. Кабачков^а, С. А. Баскаков^а, О. Н. Ефимов^а

^аУчреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

После доработки 08.09.2021 г.

Принята к публикации 21.09.2021 г.

Изучены особенности электрохимической полимеризации дифениламин-2-карбонической кислоты (ДФАК) в щелочном электролите на анодированной графитовой фольге (АГФ) с использованием модификаторов электросинтеза (ЭС): нанолитов восстановленного оксида графена (НЛОГ) и двуокиси марганца. Исследованы физико-химические свойства и электрохимические характеристики полученных электроактивных полимерных покрытий (ПДФАК) в 1 М растворе H_2SO_4 в интервале потенциалов $-1...+1.5$ В. Результаты электрохимических, электронномикроскопических и рентгенофотоэлектронных исследований позволили предположить особенности электрополимеризации дифениламин-2-карбонической кислоты на поверхностях АГФ. Рассчитанные значения электрохимической емкости, устойчивости полимерных покрытий при многоциклических и зарядно-разрядных исследованиях показали хорошие характеристики исследованных материалов для разработки на их основе электродных материалов для суперконденсаторов.

Ключевые слова: графитовая фольга, графеновые нанолиты, электросинтез, электроактивные полимеры

DOI: 10.31857/S0424857022050036

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие зеленой энергетики (солнечные батареи, ветро- и приливные электростанции) с прерывистым циклом эксплуатации требует промежуточного запаса энергии. Для решения этой задачи одним из перспективных направлений является разработка, исследование и использование электрохимических суперконденсаторов (ЭСК).

По механизму запаса энергии в электрохимическом процессе ЭСК делятся на два типа [1]: 1) электрохимические двойнослойные конденсаторы (ЭДСК), в которых преимущественно используются углеродные материалы (такие, как активированные угли, графеноподобные материалы, углеродные нанотрубки (УНТ) и т.д.), имеющие высокую площадь поверхности. Процесс накопления энергии в ЭДСК основан на образовании двойного электрического слоя на границе раздела электролита и электрода системы; 2) псев-

доконденсаторы основаны на материалах, подвергающихся окислительно-восстановительным реакциям [2, 3]. В качестве перспективного направления для сочетания достоинств этих двух типов суперконденсаторов и приближения к аккумуляторам рассматриваются нанокompозитные материалы с использованием высокопористых углеродных материалов, проводящих полимеров и оксидов переходных металлов с различными степенями окисления. Одним из наиболее изученных и высоко активных оксидов для суперконденсаторов долгое время оставался RuO_2 . Недорогой альтернативой RuO_2 является оксид марганца (MnO_2), полученный химическим и электрохимическим путями. Введение оксидов Mn в состав композитного материала позволяло увеличить удельную емкость нового материала от 40 до 80% [4, 5] по сравнению с исходным. Достоинствами MnO_2 также являются его низкая стоимость и высокая теоретическая емкость (около 1370 Ф г^{-1})

[6]. Также MnO_2 обладает широким потенциальным окном в нейтральных водных электролитах, большим, чем другие оксиды переходных металлов (NiO и Co_3O_4), которые также изучаются в кислотных или щелочных электролитах [6]. Рентгеноструктурный анализ комплексов полианилина и оксида Mn указывает на существование взаимодействий между интеркалированными слоями ПАни и оксида марганца [7]. Включение MnO_2 в состав электродного материала позволяет достигать значений плотности энергии $34.56 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ с отличной циклической стабильностью (87.2% емкости сохраняется после 5000 циклов) [8].

Ранее нами было предложено создавать высокопористый слой на поверхности графитовой фольги путем анодного травления [9]. При этом на поверхности образуются полярные кислородсодержащие группы, что улучшает смачиваемость электрода электролитом. Электрохимическая полимеризация и синтез проводящего полимера на таком электроде приводят к заполнению пор полимером с образованием поверхностного композитного слоя. Тесный контакт графитовой фазы и полимера, содержащего электролит, в этом слое обеспечивает оптимальный электронный и ионный транспорт при протекании фарадеевских окислительно-восстановительных реакций. Развитая поверхность раздела электрод/электролит в поверхностном нанокомпозитном слое позволяет обеспечивать достойный вклад заряжения двойного слоя в значение электрохимической емкости. Важным достоинством такого подхода являются формирование гибкого электрода без использования металлического токоотвода, токопроводящих добавок и инертного полимерного связующего.

В настоящей работе в качестве мономера продолжено исследование электрохимической полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАК), химическая окислительная полимеризация которой была исследована в [10, 11], а электрохимическая полимеризация впервые в нашей предыдущей работе [12]. Интерес к полимерам и композитам на основе этого мономера вызван возможностью включения в состав композита наноразмерных оксидов металлов, благодаря присутствию хелатирующих карбоксильной и аминогрупп [13]. Композитные покрытия, на основе ПДФАК, кроме использования в суперконденсаторах, могут иметь потенциал использования в качестве электромагнитных экранов, сенсоров, сорбентов, электрокатализаторов и др. Литературные данные об электрополимеризации ДФАК ограничены всего одной статьей [14], в которой представлены результаты электросинтеза полимера ДФАК на гладкой стеклоуглеродной подложке. Задачей настоящей работы является продолжение исследования электрохимической полимеризации ДФАК на высокопористой поверхности анодиро-

ванной графитовой фольги с модифицирующими добавками наноллистов оксида графена (НЛОГ) и оксида марганца, которые могут улучшать условия электросинтеза и электрохимические характеристики электрода. Из литературных данных известно, что координация донорных анилиновых мономеров с акцепторной графеновой поверхностью способствует эффективному катализу электрохимической окислительной полимеризации анилина [15]. Оксиды Mn , помимо увеличения фарадеевской псевдоемкости, также могут инициировать электрополимеризацию анилина [8].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реактивы и материалы

Исходные реактивы дифениламин-2-карбоновая кислота (ДФАК), гидроокись калия марки ч. д. а. дополнительной очистке не подвергались. Для электрохимического синтеза (ЭС) и электрохимических исследований были приготовлены $1 \times 10^{-3} \text{ М}$ раствор ДФАК в 0.2 М КОН, 1 М раствор H_2SO_4 и 0.2 М раствор $MnSO_4$ в дистиллированной воде. Концентрация оксида графена (ОГ) в воде составила 13 мг ОГ в 1 мл суспензии. Пластины графитовой фольги (ГФ) размером $50 \times 10 \times 0.6 \text{ мм}$ активировали по описанной методике [16] в 0.1% $(NH_4)_2SO_4$ при 3 В в течение 1 мин. В этом процессе рабочим анодом являлась пластина анодируемой графитовой фольги, катодом служила пластина из нержавеющей стали. После анодирования пластины анодированной ГФ (АГФ) осторожно вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°C до постоянного веса, после чего использовали в качестве рабочего электрода в ЭС. Разрыхление (разрыв поверхностных слоев графеновых листов) поверхности ГФ начинается с 1-й мин анодирования, а после 5 мин наблюдается разрушение (отслоение) элементов поверхностных слоев. Все промежуточные времена определяют степень разрыхления. В данной работе использовали минимально разрыхленную АГФ, полученную после 1 мин разрыхления. Она имеет плотно упакованную чешуйчатую структуру. По сравнению с ГФ (содержание O_2 1.6%) поверхность разрыхленной АГФ характеризуется возросшей концентрацией кислородсодержащих групп (содержание O_2 до 9.6%) и повышенной гидрофильностью поверхности, что приводит к улучшению смачивания электрода электролитом [16].

Оксид графита получали из природного графита марки ГК-1 (содержание золы $\leq 1 \text{ мас. \%}$, ГОСТ 4404–78) по модифицированному методу Хаммерса, описанному в [17].

Суспензию наноллистов оксида графена (НЛОГ) получали диспергированием оксида графита в деионизованной воде с помощью ультра-

звука с последующим центрифугированием суспензии по описанной методике [18]. Для этого 300 мг ОГ смешивали с 400 мл дистиллированной воды, и полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Далее образовавшуюся суспензию центрифугировали 15 мин при ускорении 3000 *g* для удаления крупных частиц. Концентрация НЛОГ в конечной суспензии составляла 13 мг сухого вещества на 1 мл суспензии.

2.2. Условия электрохимического синтеза (ЭС) и электрохимических исследований

ЭС полимера ДФАК проводили в потенциодинамическом режиме из 1×10^{-3} М раствора ДФАК в 0.2 М КОН. Электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или гальваностатическом режимах в интервале потенциалов $-1...+1.5$ В (относительно Ag/AgCl) в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 15 мл) при комнатной температуре в 1 М H₂SO₄ на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. В качестве рабочей поверхности использовали 1 см² пластины из АГФ (размером 1 × 5 см), вспомогательным электродом служила чистая СУ-2000 пластина (размером 1 × 5 см). Удельную электрохимическую емкость (мФ/см²) рассчитывали по формуле $C_s = jt/\Delta V$, где *j* – удельная плотность тока (мА/см²), рассчитанная из площади композитной пленки на электроде; *t* – время разряда (с); ΔV – область потенциалов (В), в которой происходит разряд.

2.3. Физико-химические исследования

Электронномикроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину 1–2 нм.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) высокого разрешения C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (MgK α -излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записы-

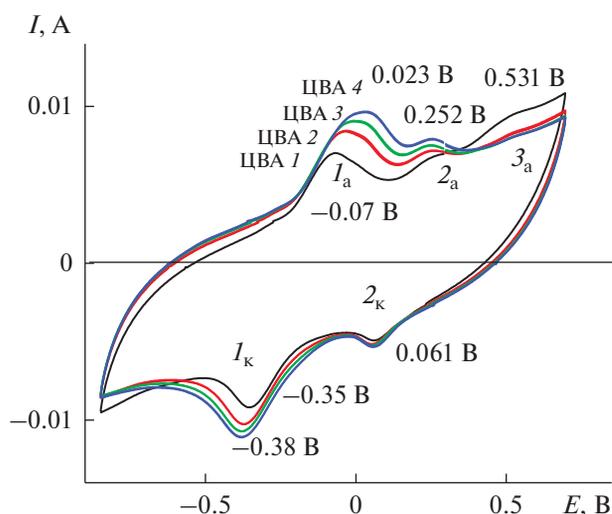


Рис. 1. ЭС ПДФАК/АГФ, 1×10^{-3} М ДФАК в 0.2 М КОН, 100 мВ/с.

вался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.05 эВ. ИК-спектры регистрировали с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two, оснащенного приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой, в диапазоне 4000–450 см⁻¹.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Электросинтез (ЭС) полимера дифенил-2-карбоновой кислоты (ДФАК) на активированной графитовой фольге (АГФ). (Образец 1)

На рис. 1 показан ЭС ПДФАК на АГФ-электроде (как описано в 2.2) из 1×10^{-3} М ДФАК в 0.2 М КОН. ЭС начинали при потенциале разомкнутой цепи 0.48 В и проводили в интервале потенциалов $-0.8...+0.8$ В в течение 40 циклов, при которых происходит рост полимерного покрытия. 40 циклов ЭС в интервале потенциалов $-0.8...+0.8$ В (рис. 1) были разделены на 4 серии по 10 циклов и, соответственно, на рис. 1 обозначены как ЦВА 1, 2, 3, 4. При электрохимическом циклировании наблюдался постоянный рост тока для редокс-пары $I_a = -0.07$ В и $I_k = -0.38$ В. Эти анодный и катодный пики, по-видимому, являются членами редокс-пары, соответствующей окислению и восстановлению ПДФАК, поскольку в каждой серии ЦВА интенсивности катодного и анодного пиков увеличиваются с ростом числа циклов. Более слабая пара пиков 2_а и 2_к может соответствовать катион-радикалу мономера, который расходуется в процессе ЭС. Также о присутствии дополнительных окисляемых фрагментов, которые расходуются при строительстве полимерной цепочки, свидетельствует широкий и сла-

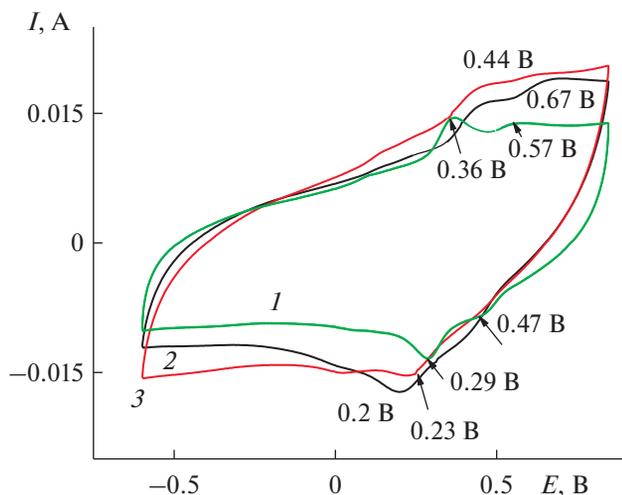


Рис. 2. ЦВА ПДФАК/АГФ в 1 М H_2SO_4 после: ЭС (1), разноразностных ЦВА (2), 500 циклирования (3); 100 мВ/с.

бый анодный пик 3_a , обозначенный только на первых циклах ЭС, впоследствии практически исчезнувший. По окончании ЭС тщательно промытый электрод исследовался в 1 М H_2SO_4 .

Первая ЦВА 1 на рис. 2 показала, так же как и при ЭС, две пары пиков: E_A 0.36 и 0.57 В и E_K 0.29 и 0.47 В. В кислом растворе Δ_{A-K} составляла 0.07 и 0.1 В (рис. 2, ЦВА 1) против 0.45 и 0.19 В (рис. 1, ЦВА 4) во время ЭС. Значительно увеличивается ΔE_{A-K} с увеличением скорости циклирования (рис. 3а) от 0.05 В при 10 мВ/с до 0.35 В при 200 мВ/с. Этот факт свидетельствует о трудностях свободной диффузии ионов в материале. После разноразностных циклирования Δ_{A-K} между основными пиками на ЦВА 2 (рис. 2) увеличилась до 0.2 В и, соответственно, изменилось их расположение. После 500 циклов окончательная ЦВА 3 (рис. 2) имела квазипрямоугольную форму, характерную для двойнослойных суперконденсаторов с двумя слабо выраженными фарадеевскими пиками $E_A = 0.44$ В и $E_K = 0.23$ В, которые могли внести незначительный вклад фарадеевской емкости в общее значение электрохимической емкости. На ЦВА 3 Δ_{A-K} и само расположение катодного и анодного пиков практически не изменилось. Можно сделать вывод о том, что проведенного количества циклирования было достаточно для стабилизации композитного электрода. Зависимость величины анодного тока (вкладка к рис. 3а) имеет прямолинейную зависимость от корня квадратного из скорости циклирования. Изменения характеристик ЦВА в процессе проведенных исследований свидетельствуют о трудностях [19, 20] в полученном покрытии с прохождением окислительно-восстановительных процессов. Финальное значение $C_{уд}$ (рис. 3б) со-

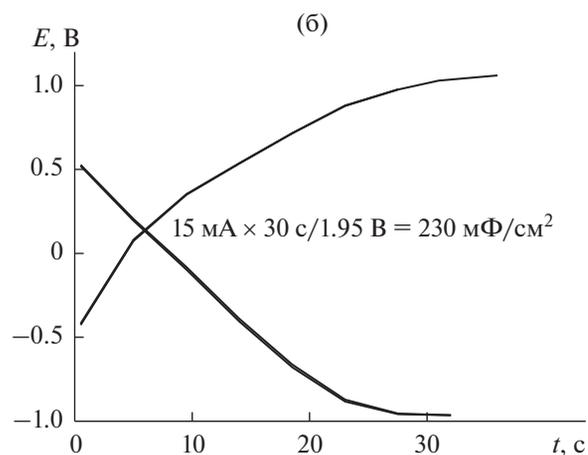
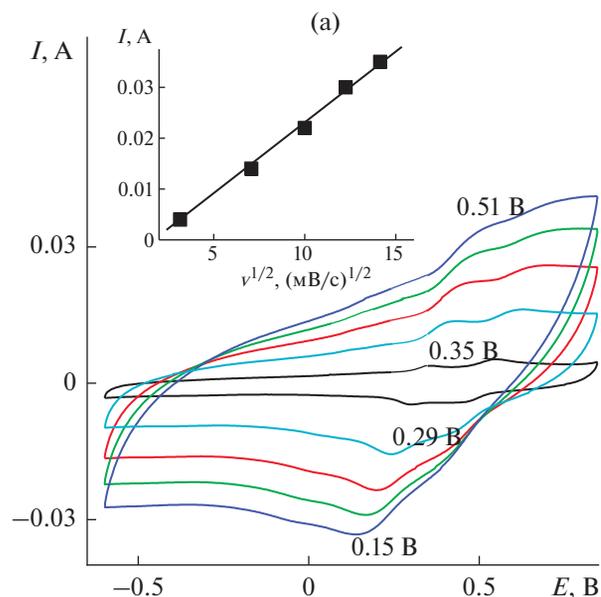


Рис. 3. Разноразностные (а) и зарядно-разрядные (б) исследования ПДФАК/АГФ в 1 М H_2SO_4 .

ставило 230 мФ/см^2 с интервалом рабочих потенциалов 1.9 В. Характеристики этого исходного материала послужат ориентиром для оценки получаемых результатов в условиях модификации ЭС ДФАК.

3.2. Электросинтез (ЭС) полимера дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАК) на активированной графитовой фольге (АГФ), предварительно покрытой нанолитами оксида графена (НЛОГ). (Образец 2)

Исходную (пункт 2.1) суспензию НЛОГ, содержащую 13 мг сухого вещества в 1 мл суспензии, разбавляли 5 раз и наносили суспензии на 1 см^2 поверхности электрода АГФ. Суспензия достаточно хорошо впитывалась в материал электрода. Образец выдерживали 24 ч в условиях ва-

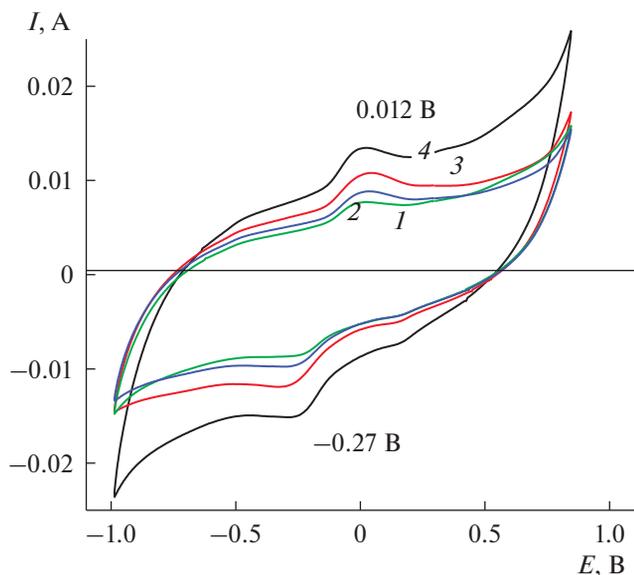


Рис. 4. ЭС ПДФАК на АГФ, покрытой НЛОГ. 1×10^{-3} М ДФАК в 0.2 М КОН, 100 мВ/с. Цифры – обозначение серий по 10 циклов.

куума при комнатной температуре, после чего проводили ЭС в потенциодинамическом режиме из 1×10^{-3} М раствора ДФАК в 0.2 М КОН в интервале потенциалов $-1...+0.85$ В. Увеличить проводимость нанесенной поверхностной пленки НЛОГ на АГФ можно электрохимическим восстановлением кислородных функциональных групп, входящих в состав НЛОГ. Такое восстановление проходит в разных электролитах, согласно нашим и литературным данным, в интервале от 0.9 до 1.2 В [21, 22]. Поэтому интервал ЭС установили $-1...+0.85$ В. Всего было проведено 40 циклов ЭС, разбитых на 4 серии по 10 циклов, для возможности контролировать прохождение ЭС. Визуальное сравнение (рис. 4) площадей ЦВА 1, 2, 3 и 4 демонстрирует увеличение скорости ЭС от ЦВА 1 до ЦВА 4. На ЦВА 1 и ЦВА 2, т.е. первые 20 циклов, площадь ЦВА увеличивается незначительно. Первые циклы ЭС проходят на плохо проводящей (невосстановленной) поверхности НЛОГ, и потому накопление ПДФАК (от ЦВА 1 к ЦВА 2) проходит очень медленно. Начало процесса электровосстановления поверхностных кислородных групп НЛОГ приводит к увеличению проводимости активной поверхности и, как следствие, к увеличению скорости ЭС (от ЦВА 2 к ЦВА 3 и ЦВА 4). Сразу после перевода исследований в 1 М H_2SO_4 первая ЦВА 1 (рис. 5) имеет пару достаточно широких пиков с $E_A = 0.56$ и 0.34 В и $E_K = 0.28$ и 0.44 В.

Следующее разноразностное циклирование (рис. 6) показало изменение соотношения активности указанной пары пиков после ЦВА 1 ($v =$

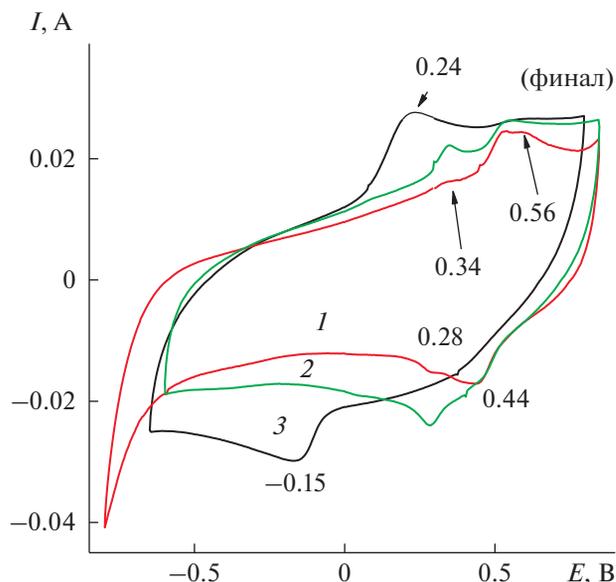


Рис. 5. ЦВА ПДФАК в 1 М H_2SO_4 после: ЭС (1) разноразностных циклирования (2), 500 циклирования (3).

$= 10$ мВ/с) уже на ЦВА 2 ($v = 50$ мВ/с). Слабая пара пиков $E_A = 0.34$ В и $E_K = 0.28$ В стала расти активнее и на следующих этапах циклирования (ЦВА 3, 4, 5 на рис. 6) эта пара пиков стала основной с сильным катодным пиком 0.27 В и очень слабым 0.46 В. Зависимость анодного тока (вкладка к рис. 6) носит прямолинейный характер

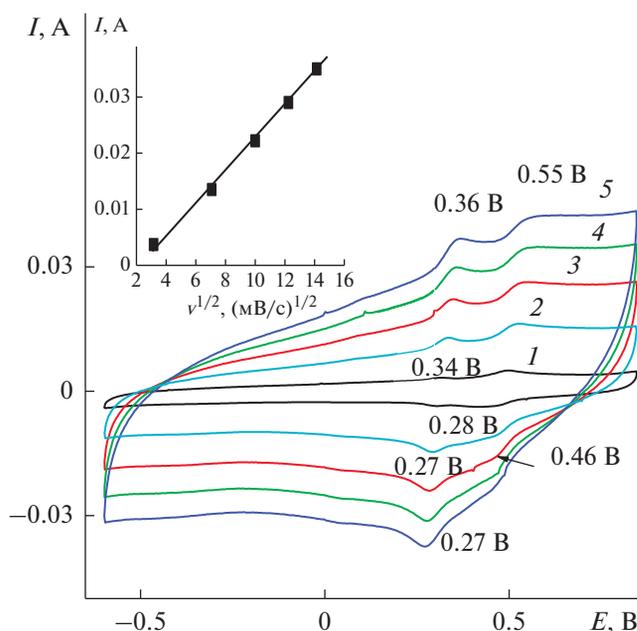


Рис. 6. Разноразностные циклирования ПДФАК/АГФ-НЛОГ. v (ЦВА 1–5) от 10 до 200 мВ/с. На вкладке $I/v^{1/2}$.

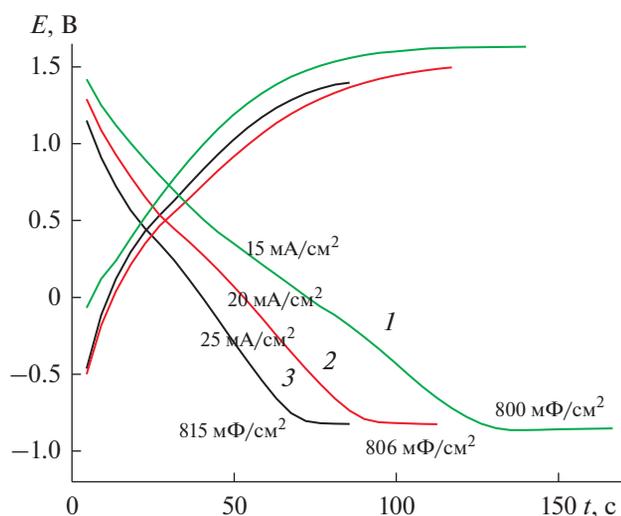


Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые для ПДФАК/АГФ-НЛОГ при указанных плотностях тока и рассчитанные $C_{уд}$.

в координатах $I/V^{1/2}$, что свидетельствует о том, что имеются диффузионные ограничения для прохождения окислительно-восстановительных процессов при электрохимических превращениях. После разноскоростных исследований (ЦВА 2) и после 500 циклирования окончательный вид ЦВА 3 показан на рис. 5. Интересной особенностью данного композитного материала (рис. 7) оказалась незначительная зависимость $C_{уд}$ при зарядно-разрядных циклированиях от плотностей тока. Расчет $C_{уд}$ при плотностях тока 15, 20 и 25 мВ/с показывает, что в данном интервале плотностей тока $C_{уд}$ составляет в среднем 800 мФ/см^2 . При этом обращает на себя внимание факт значительного увеличения $C_{уд}$ от 230 для образца 1 до 800 мФ/см^2 для образца 2 и интервала потенциалов зарядно-разрядного процесса от 1.9 В для образца 1 (рис. 3б) до 2.5 В для образца 2 (рис. 7, кривая 1).

3.3. Электросинтез (ЭС) полимера дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАК) с добавками модификатора в состав электролита

3.3.1. Модификатор – суспензия нанолитов оксида графена (НЛОГ) (Образец 3). Исходную (пункт 2.1) суспензию НЛОГ, содержащую 13 мг сухого вещества в 1 мл суспензии, разбавляли 5 раз и добавляли 1 мл полученной суспензии к 15 мл стандартного реакционного раствора (1×10^{-3} моля ДФАК в 0.2 М КОН). Соотношение ДФАК/НЛОГ получилось 1 : 6. Суспензии НЛОГ достаточно устойчивы для проведения ЭС [23]. ЭС ПДФАК из 1×10^{-3} М раствора ДФАК в 0.2 М

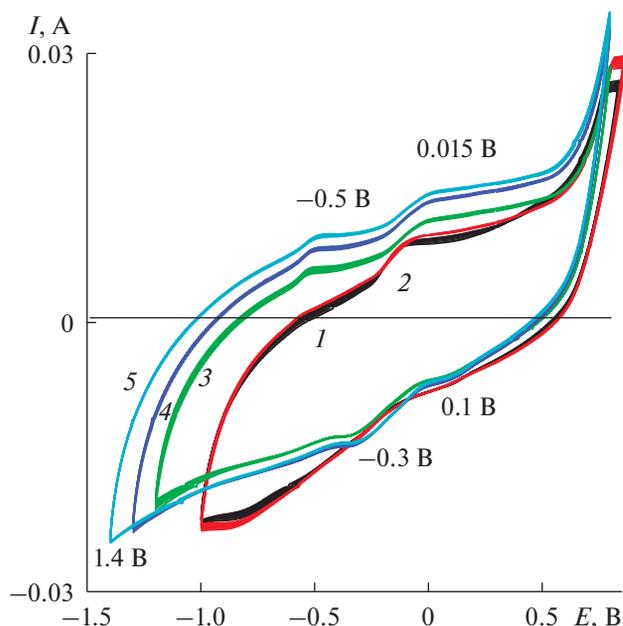


Рис. 8. ЭС ПДФАК из АГФ, из 1×10^{-3} М ДФАК в 0.2 М КОН с суспензией НЛОГ; ДФАК : НЛОГ = 1 : 2, 100 мВ/с. Цифры – обозначение серий по 10 циклов.

КОН в смеси с суспензией НЛОГ (ЦВА 1 и 2, рис. 8) начинался очень медленно. Вероятно, плохо проводящие невосстановленные частицы НЛОГ, адсорбирующиеся на поверхности АГФ, не способствовали окислению ДФАК с образованием катион-радикалов ДФАК и дальнейшему ходу ЭС. Для ускорения процесса восстановления кислородных функциональных групп, входящих в состав НЛОГ, и увеличения проводимости поверхности пленки АГФ в данных обстоятельствах интервал потенциалов постепенно расширяли в катодном направлении. Увеличение катодного потенциала до 1.2, затем 1.3 и далее 1.4 В (рис. 8) инициировало начало ЭС (ЦВА 3, 4, 5 на рис. 8). По окончании ЭС дальнейшее исследование полученного покрытия проводилось в 1 М H_2SO_4 (рис. 9, ЦВА 1). На ЦВА 1 четко видны две пары фарадеевских пиков с E_A 0.1 и 0.54 В и соответствующие им катодные пики с E_K -0.17 и 0.33 В. ΔE_{A-K} для этих двух пар пиков составляли соответственно 0.27 и 0.21 В. После разноскоростных циклированиях (рис. 10), 500 циклированиях (100 мВ/с) наблюдалось увеличение площади ЦВА (соответственно, ЦВА 2 и ЦВА 3 на рис. 9). График зависимости величины анодного тока от скорости циклирования (верхняя вкладка на рис. 10) носит прямолинейный характер в координатах I_A/\sqrt{v} , что подтверждает наличие диффузионных ограничений при окислительно-восстановительном допировании–дедопировании. На нижней вкладке (рис. 10) показана ЦВА 1, кото-

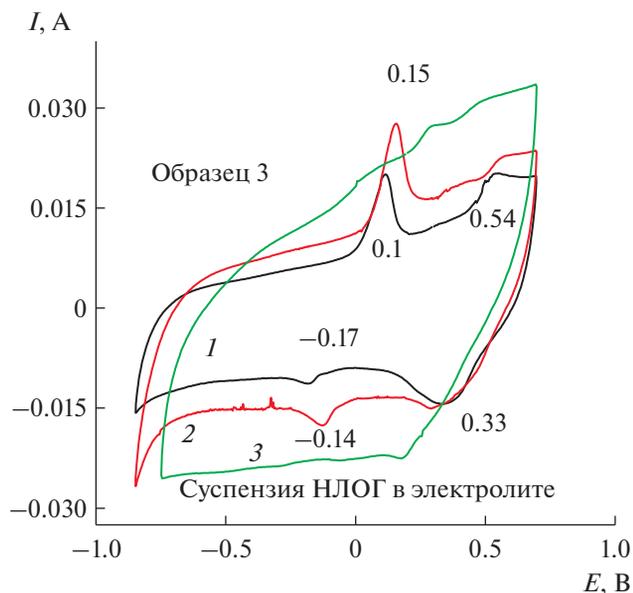


Рис. 9. ЦВА ПДФАК/АГФ с НЛОГ в электролите в 1 М H₂SO₄ после: ЭС (1), разноразностных циклирования (2), 500 циклирования (3).

рая снята при скорости циклирования потенциала 10 мВ/с. На ЦВА четко видно значительное увеличение тока при катодном потенциале -0.85 В. Это может быть результатом дополнительного восстановления кислородных функциональных групп НЛОГ в составе полимерного покрытия. Невосстановленные или частично восстановленные частицы НЛОГ могут размещаться между цепями образующегося полимера, образуя таким образом новый композитный материал.

После разноразностного циклирования ЦВА 2 (рис. 9) практически не изменила свой вид, показывая в данном случае высокую устойчивость при данном циклировании полученного покрытия. Это же подтверждает и минимальный сдвиг (рис. 9, ЦВА 1 и 2) потенциалов анодного и катодного пиков в анодную область соответственно на 10 и 20 мВ. Значительные изменения претерпела ЦВА 3 (рис. 9) после циклирования на протяжении 500 циклов с $\nu = 100$ мВ/с.

При зарядно-разрядном циклировании разными токами от 10 до 15 мА/см² замечено, что для данного покрытия величина тока заряда значительно определяет анодный потенциал заряда (рис. 11) и, следовательно, рабочий интервал возможностей данного материала. Катодный потенциал разряда при всех плотностях токов остается постоянным. $C_{уд}$ для измеренных токов составляет 287–304 мФ/см².

3.3.2. Модификатор – 0.2 М MnSO₄ в воде (Образец 4). Активация ЭС ПДФАК включением в

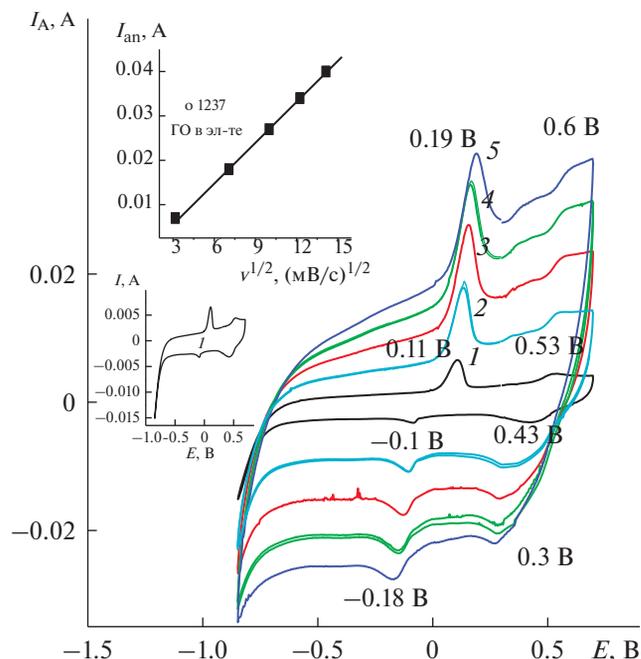


Рис. 10. Разноразностное циклирование ПДФАК-АГФ с НЛОГ в электролите; верхняя вкладка – зависимость $I_{ан}/\nu$; нижняя вкладка – ЦВА 1 (10 мВ/с).

структуру полимера оксидов Mn проводилась в два этапа. На первом этапе осуществлялось 10 циклов ЭС из 1×10^{-3} М раствора ДФАК в 0.2 М КОН (рис. 12, ЦВА 1). Затем электрод удалялся из этого первого рабочего раствора, промывался водой и помещался во второй рабочий рас-

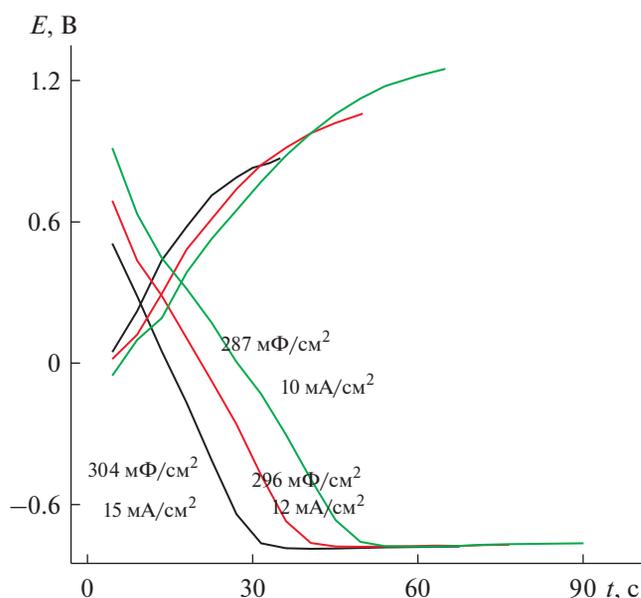


Рис. 11. Зарядно-разрядные кривые ПДФАК-АГФ (с НЛОГ в электролите).

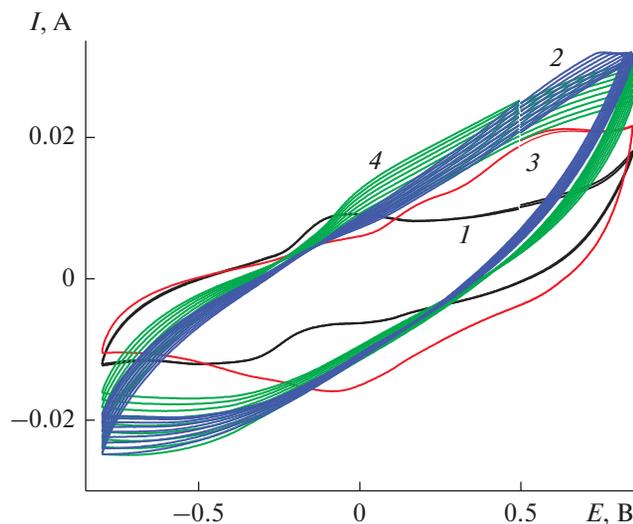


Рис. 12. ЭС ПДФАК из АГФ, из 1×10^{-3} М ДФАК в 0.2 М КОН (ЦВА 1 и 3) и из 0.2 М MnSO_4 (ЦВА 2 и 4), 100 мВ/с. Цифры – обозначение серии по 10 циклов.

твор: 0.2 М раствор сульфата Mn, где также проводили 10 циклирования со стандартной скоростью 100 мВ/с (рис. 12, ЦВА 2). Далее электрод возвращался в первый рабочий раствор для 10 циклирования (рис. 12, ЦВА 3) и последним было циклирование в Mn-электролите (рис. 12, ЦВА 4). Исследование полученного образца проводилось в 1 М H_2SO_4 (рис. 13). Первая ЦВА (рис. 13, ЦВА 1) содержит две пары равноценных

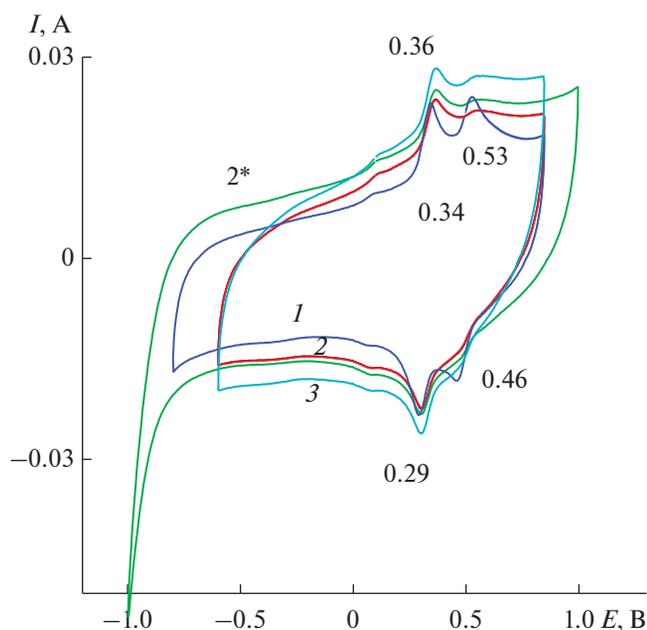


Рис. 13. ЦВА ПДФАК(Mn) в 1 М H_2SO_4 сразу после: ЭС (1), разноразностных циклирования (2), 500 циклирования (3).

пиков с $E_A = 0.34$ и 0.53 В и $E_K = 0.29$ и 0.46 В. Для этих двух пар пиков Δ_{A-K} составляет соответственно 50 и 70 мВ. Разноразностное циклирование (рис. 14) подтверждает равновесную систему, которую демонстрирует данное покрытие. Это выражается в прямолинейной зависимости анодного тока первого из пиков на ЦВА 1 от скорости циклирования. Такая зависимость позволяет утверждать об отсутствии диффузионных ограничений при окислительно-восстановительных процессах в данной системе. Это факт подтверждается и сдвигом значений анодного и катодного потенциалов первых пиков в пределах 20 мВ при увеличении скорости циклирования от 20 до 200 мВ/с. Соотношение интенсивностей двух исходных пиков изменилось. Первый пик 0.34 В сохранил свою интенсивность на протяжении всего исследования, второй 0.53 В при разноразностных циклированиях, при высоких скоростях циклирования, особенно в катодной своей части, превратился в широкий пик, которого практически не стало видно при последующем многоциклическом испытании (ЦВА 2 на рис. 13). Изменение интервала циклирования (ЦВА 2' на рис. 13) показало устойчивость этого состояния композита. Конечная ЦВА после 500 циклирования значительно приблизилась к квазипрямоугольной форме (ЦВА 3 на рис. 13), с парой пиков 0.36 и 0.29 В, которая продолжила вносить вклад фарадеевских токов в значение $C_{уд}$. Расчет $C_{уд}$ по зарядно-разрядным кривым (рис. 15) показал зна-

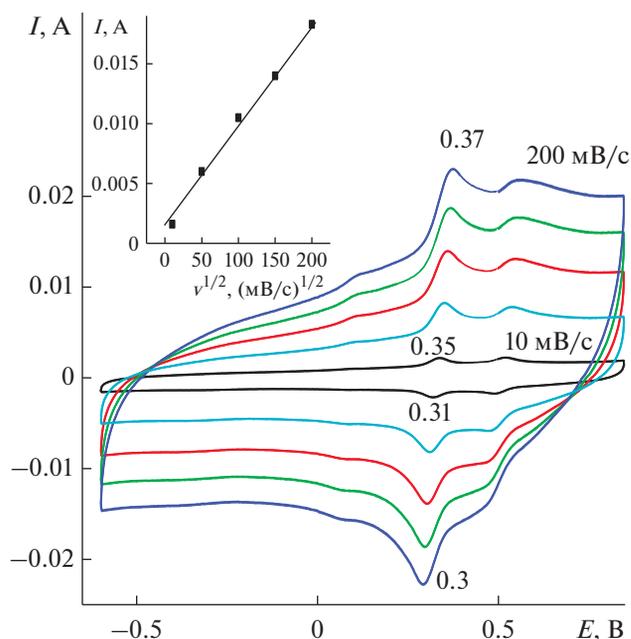


Рис. 14. Разноразностное циклирование ПДФАК-АГФ с Mn^{+2} в электролите; вкладка зависимость I_A/v .

чение около 412–420 мФ/см² при разных плотностях токов и интервале циклирования 2.5 В.

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

4.1. СЭМ-изображение

На рис. 16 фото (АГФ) показывает изображение поверхности чистой анодированной фольги, на которой проходили все ЭС. При анодировании графеновые листы разрываются и представляют собой отдельные смятые фрагменты, расположенные в беспорядке на поверхности, как это представлено на фото (АГФ). Перед ЭС их поверхность, как это видно из фото (АГФ), ничем не покрыта. Следующие четыре фото изображают поверхности АГФ с синтезированными покрытиями. На фото поверхностей (1), (3) и (4) сохраняется первоначальная структура, на которой осаждены синтезируемые продукты. На фото (2) исходная разрыхленная при анодировании поверхность просматривается очень слабо, отдельные разорванные фрагменты покрыты слоем, сглаживающим первоначальную картину. На поверхность этого образца перед ЭС был осажден НЛОГ, который покрыл и практически сравнял сложную поверхность АГФ, на которой впоследствии проходил ЭС ПДФАК. Из данного фото можно заключить, что образованное таким образом покрытие сохранило исходную рыхлую поверхность с внедренными в его состав отдельными глобулами полимера размером до нескольких сотен нм. На образце (3) ЭС проходил из электролита, в котором присутствовала суспензия НЛОГ. Поверхность этого образца представляется затемненной по сравнению с образцами (1) и (4). Можно допустить, что во время ЭС частицы суспензии НЛОГ из электролита адсорбировались на АГФ. В случаях (2) и (3) образующийся полимер либо синтезировался на активной восстановленной во время ЭС поверхности НЛОГ (2), либо включал в свои цепи невосстановленные частицы НЛОГ (3). Но в первом случае осажденные частицы НЛОГ были хорошо проводящим слоем, так как успевали восстановиться во время адсорбции (при потенциалах +0.85...–1 В). Во втором случае осаждаемый полимер был окружен плохо проводящим слоем невосстановленного НЛОГ. Это может объяснить самое высокое значение $S_{уд}$ для образца, полученного на поверхности АГФ, предварительно обработанной НЛОГ с восстановлением при циклировании до катодного потенциала –1 В. На образцах (1) и (4) хорошо видны осажденные продукты полимеризации. Можно отметить, что в образце (4) наблюдаются достаточно равномерно распределенные по поверхности АГФ укрупнен-

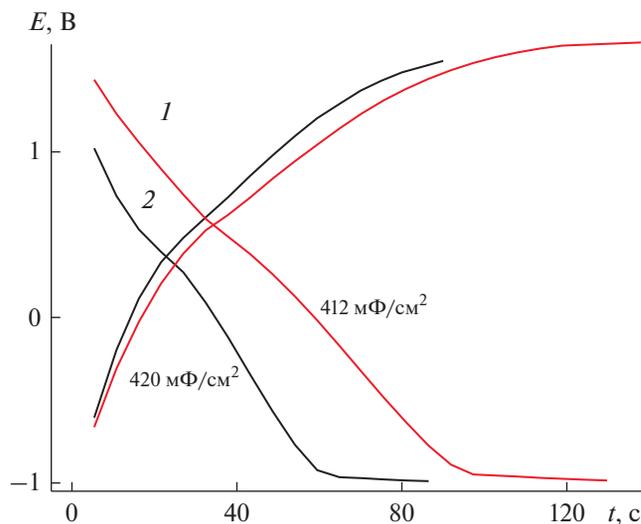


Рис. 15. Зарядно-разрядные кривые ПДФАК-АГФ с участием Mn^{+2} при $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ (1) и 15 mA/cm^2 (2); рассчитанные $S_{уд}$.

ные гранулы, и такое расположение создает благоприятные условия для беспрепятственного подхода электролита при окислительно-восстановительных превращениях во время циклирования. Образец (4) – единственный, в котором зависимость $i_{ан}/v$ означает отсутствие диффузионных ограничений во время электрохимических циклирований. При исследовании полимеризации анилина в присутствии сульфата Mn в составе электролита [24] мы показали, что за счет образования внутренних координационных связей между оксидом Mn- и N-центрами образующегося полианилина композитный материал представляет “сетчатую структуру”, достаточно жесткую и потому устойчивую по сравнению с исходным полианилином при многочисленных испытаниях. Аналогичная структура могла образоваться в образце (4) при полимеризации ДФАК в присутствии ионов Mn.

4.2. ИК-спектры

На рис. 17 представлены ИК-спектры образцов (1), (2) и (3). Полосы поглощения (пп) в диапазоне 1200–1400 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями связи C–N ароматического амина (спектры 1 и 2) [25]. Наличие этих пп в спектрах 1 и 2 подтверждает ЭС ПДФАК на поверхностях АГФ (спектр 1) и АГФ-НЛОГ (спектр 2). Пп при 1030–1040 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи S=O в SO_3 -группах. Это указывает на то, что все продукты (спектры 1–4) были получены в присутствии серной кислоты в электролите [25]. В спектре 0 присутствуют две полосы 1622

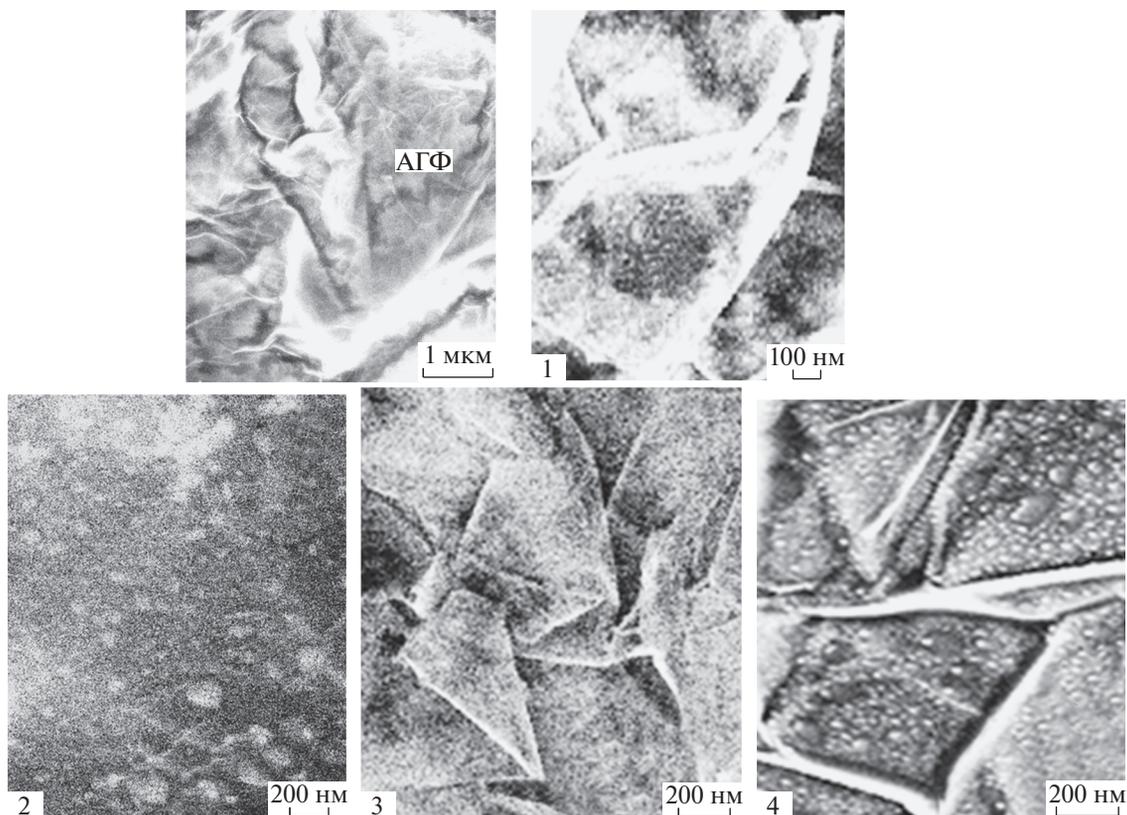


Рис. 16. СЭМ-изображения: АГФ – чистая до ЭС; (1) ПДФАК/АГФ; (2) ПДФАК/АГФ с предварительным осаждением НЛОГ на АГФ; (3) ПДФАК/АГФ с участием НЛОГ в электролите; (4) ПДФАК/АГФ с участием Mn^{+2} в электролите.

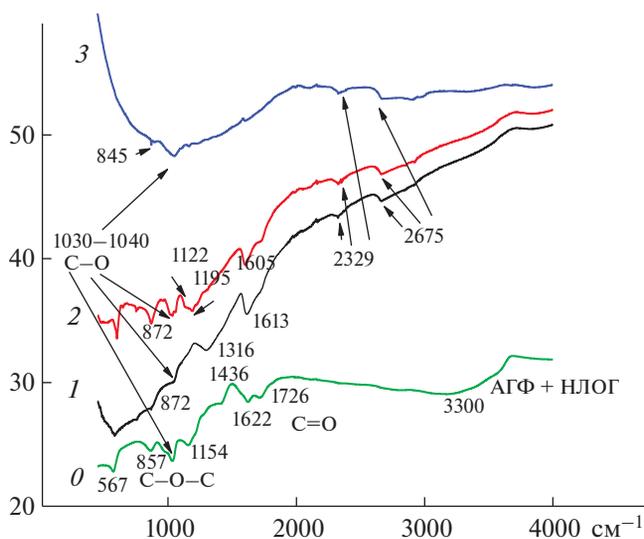


Рис. 17. ИК-спектры ПДФАК после ЭС на: (1) АГФ, (2) АГФ, покрытой НЛОГ; (3) с добавкой суспензии НЛОГ в электролит, (0) АГФ + НЛОГ.

и 1726 см^{-1} . Первый пик приписывается $C=O$ в функциональной группе $-COOH$ [26, 27]. Второй пик [28, 29] характеризует наличие $C=O$ в других

некислотных группах, например $C(O)N$. Самую высокую интенсивность этот пик имеет в спектре 0, на котором изображен невосстановленный обра-

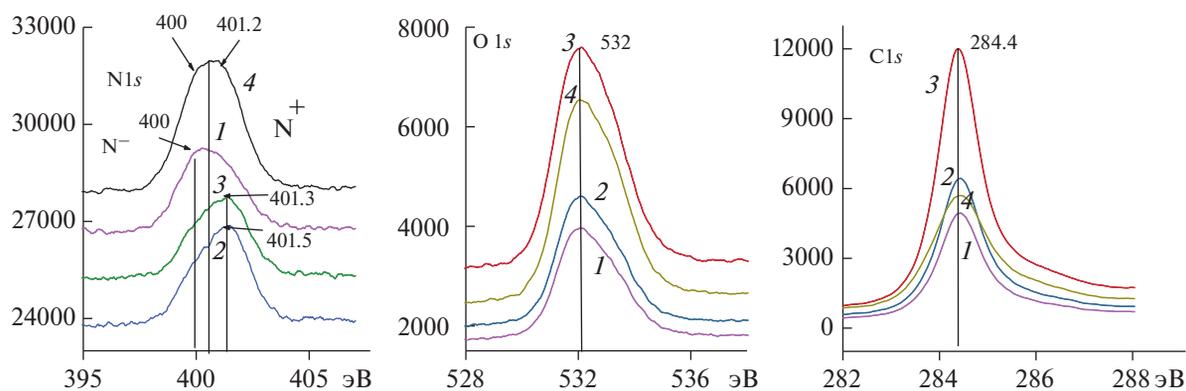


Рис. 18. РФЭ-спектры покрытий, полученные в ЭС: (1) на АГФ, (2) на АГФ с нанесенным НЛОГ, (3) на АГФ с добавлением в электролит суспензии НЛОГ, (4) на АГФ с добавлением в электролит сульфата Mn.

зец НЛОГ, адсорбированный на АГФ. В спектре 1, отражающем ЭС ПДФАК на поверхности АГФ, этого пика нет совсем, а в спектре 2, отражающем ЭС на поверхности АГФ с адсорбированным НЛОГ, этот пик имеет очень малую интенсивность. Это подтверждает факт восстановления групп С=О в НЛОГ в процессе ЭС. В спектре 2 пик 1122 см⁻¹ является характерным при растяжении (В–NH⁺) [30]. Полосы в районе 850–870 (наиболее активные в спектрах 0 и 2, при наличии в них НЛОГ) характерны для С–Н деформационных внеплоскостных колебаний 1,4-дизамещенного бензольного кольца. Корреляция этих полос с наличием пп после 2000 см⁻¹ (на спектрах 1, 2 и 3 полосы 2329 и 2675 см⁻¹) свидетельствует о хорошей проводимости [29] в образцах (1) и (2) и частично в образце (3), которая во многом связана с тесной координацией ароматического скелета ДФАК и НЛОГ [30] и возможным образованием водородных связей [31].

4.3. РФЭ-спектры

ЭС изучаемых покрытий проводился на графеновых поверхностях АГФ (рис. 16, образцы 1,

3, 4) или НЛОГ (образец 2). Углеродные атомы этих поверхностей находятся в состоянии *sp*² (спектр C1s, 284.3 эВ). Акцепторная графеновая поверхность должна активно взаимодействовать с ароматическими кольцами мономеров, адсорбированных на ней для дальнейшей полимеризации [32]. Помимо ароматической системы мономера активную роль в координации и дальнейшей активации адсорбированного мономера играет электронная пара атома азота, являясь активным донором для координации с акцепторной графитовой поверхностью. На спектрах N1s (рис. 18) можно проследить влияние взаимодействия амино-групп полимера с активированной поверхностью АГФ. Образование N-центром водородных связей также снимает с атома N часть электронной плотности на образование этой связи, показывая перенос заряда от богатых электронами атомов азота. При интерпретации РФЭ-спектров были использованы данные работ [4, 32–38]. Примерное состояние окисления азотного центра может быть представлено схемой 1 [34]:

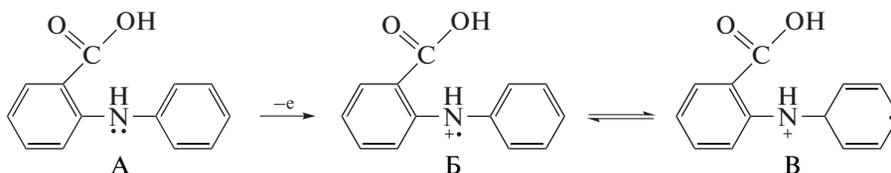


Схема 1. Состояние окисления азотного центра при полимеризации ДФАК.

В спектрах N1s полимерного покрытия ПДФАК/АГФ (рис. 18, N1s, спектр 1) локализована одна основная вершина с энергиями связей 400 эВ, что соответствует (схема 1, состояние А с

переходом к состоянию Б) практически нейтральному состоянию атома азота. В образцах (2) и (3) по аналогии с полианилином расположение вершины энергии связи при 401.3–401.5 эВ мож-

Таблица 1. Численная характеристика образцов (1)–(4)

Состав	$C_{уд}$, мФ/см ²	Ток разряда, мА/см ²	Интервал потенциалов заряда–разряда, В
(Образец 1) ПДФАК/АГФ	230	15	1.9
(Образец 2) ПДФАК/АГФ + НЛОГ	800	15	2.5
(Образец 3) ПДФАК/АГФ НЛОГ в электролите	300	15	2
(Образец 4) ПДФАК/АГФ Mn^{2+} в электролите	420	15	2.4

но отнести, согласно схеме 1, к состоянию Б с переходом к состоянию В. В этом случае образуются самые прочные координационные связи донора (атома N) с акцептором (поверхностью НЛОГ), т.е. положительно заряженного имина в биполярном состоянии (диканион-радикал) и протонированного амина в полярном состоянии (катион-радикал) [37]. При изучении РФЭ-спектров N1s хорошо видно во всех четырех полученных образцах покрытий разное состояние энергий связей атомов N в зависимости от адсорбирующей поверхности. Более высокая степень окисления азотного центра может свидетельствовать о более тесном контакте образующегося полимера с подложкой. Из трех обсужденных к данному моменту образцов (1)–(3) образец (2) показал самое высокое значение $C_{уд}$ 800 мФ/см² с самым высоким значением интервала циклирования заряда–разряда 2.5 В. В образце (3), также согласно данным РФЭС, наблюдается сдвиг энергии активации азотной связи в сторону комплексообразования с НЛОГ, участвующим в процессе полимеризации в качестве добавки в электролит. Возможно, в данном случае слои НЛОГ, попадая между цепями ПДФАК в недовосстановленном состоянии, снижают проводящую способность такого композита. Результатом является не очень высокое значение $C_{уд}$ (300 мФ/см²) по сравнению с образцом (2). Широкий пик N1s в спектре образца (4) указывает на то, что в пленках сосуществуют несколько структур, что явно является результатом более чем одного типа N. Каждый из этих спектров может быть разложен на четыре гауссовых пика с энергией связи 398.4, 399.5, 401.0 и 402.5 эВ. Склон пика с низкими энергиями характеризует присутствие аминного азота полимера, в то время как другой склон с энергиями 401–402 эВ соответствует положительно заряженному

азоту. Сообщалось, что в результате сшивания полимерных цепей под влиянием Mn^{2+} возникают циклические виды азота, которые имеют энергию связи, близкую к протонированному имину (401.3 эВ [38]), поэтому пик при 401.3 эВ (рис. 18, N1s) должен перекрываться с сигналом протонированного имина и циклического азота. В спектрах O1s практически на всех спектрах наблюдается отклонение правого склона спектра от симметричного положения. Правый склон пика O1s для образца (4) имеет ярко выраженный несимметричный правый склон, который характеризует наличие, согласно данным [38], кислородных связей в соединениях Mn(II), Mn(III), Mn(IV). Это является следствием окисления Mn(II) в MnO_x при электрохимическом циклировании электрода в среде $MnSO_4$ и осаждения этих окислов на поверхности ПДФАК и их координационном взаимодействии. Сшивание полимерных цепей стабилизирует поведение полимера при окислительно-восстановительных превращениях. Поэтому образец (4) занимает промежуточное место в ряду (табл. 1) изученных вариантов модификации полимеров.

Спектры C1s для всех композитных материалов очень близки. Из этого следует, что образование координационных связей ПДФАК происходит в основном за счет взаимодействия атомов N (мономера, олигомеров и полимеров), ароматических структур и атомов O (кислородсодержащие группы АГФ, НЛОГ и MnO_x), практически не затрагивая атомы C.

5. ВЫВОДЫ

Проведена электрохимическая полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты на графеновых подложках:

1. Показано на примере расчета $C_{уд}$, что электрохимическая активность покрытий в значительной степени зависит от координации осаждаемого на данную поверхность мономера (в дальнейшем и полимера) с подложкой. Как показало исследование РФЭС, такая координация оказалась самой эффективной в случае образования композита НЛОГ с ПДФАК на АГФ. Этот образец показал из всех исследованных образцов самое высокое значение $C_{уд}$ при широком интервале потенциалов зарядно-разрядного процесса.

2. Модификация композитных полимерных покрытий при ЭС ПДФАК на АГФ, исследованная при включении в состав электролита (1 М H_2SO_4) в одном случае суспензии НЛОГ (образец 3), в другом – сульфата Mn (образец 4) позволила улучшить количественные характеристики покрытий.

3. Введение дополнительных источников координации (модификация поверхности электрода или условий электросинтеза) активизирует окислительно-восстановительные процессы в полученных образцах, и их расчетные показатели (табл. 1) превышают показатели немодифицированного композита сравнения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ИПХФ РАН АААА-А19-119071190044-3 и ААА-А19-119061890019-5 (спектры РФЭ). Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и ИЦЧ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы констатируют отсутствие конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольфович, Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197. [Volkovich, Yu.M., *Electrochemical Supercapacitors*, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 311.]
2. Prasada, K.R. and Miura, N., Polyaniline– MnO_2 Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A425.
3. Reddy, R.N. and Reddy, R.G., Sol–gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2003, vol. 124, p. 330.
4. Sun, L.-J., Liu, X.-X., Chena, L., and Gu, W.-M., Electrodeposited hybrid films of polyaniline and manganese oxide in nanofibrous structures for electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 3036.
5. Chigane, M. and Ishikawa, M., Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 2246.
6. Feng, X., Li, Y., Chen, G., Liu, Z., Ning, X., Hu, A., Tang, Q., and Chen, X., Free-standing MnO_2 /nitrogen-doped graphene paper hybrids as binder-free electrode for supercapacitor applications, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 231, p. 114. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.026>
7. Zhang, X., Ji, L., Zhang, Sh., and Yang, W., Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 1017. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.083>
8. Xie, Y., Yang, Ch., Chen, P., Yuan, D., and Guo, K., MnO_2 -decorated hierarchical porous carbon composites for high performance asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 1. www.elsevier.com/locate/jpowsour.
9. Абаляева, В.В., Николаева, Г.В., Кабачков, Е.Н., Ефимов, О.Н. Исследование влияния подложки из стеклоглерода и активированной графитовой фольги на электрохимическое поведение композитных покрытий на основе полианилина и его N-замещенных производных. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 948. DOI [Abalyaeva, V.V., Nikolaeva, G.V., Kabachkov, E.N., and Efimov, O.N., The Effect of Supports of Glassy-Carbon and Activated Graphite Foil on the Electrochemical Behavior of Composite Coatings Based on Polyaniline and Its N-Substituted Derivatives, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 745.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519080020>
10. Ozkan, S.Zh., Ereemeev, I.S., Karpacheva, G.P., and Bondarenko, G.N., Oxidative Polymerization of N-Phenylantranilic Acid in the Heterophase System, *Open J. Polymer Chem.*, 2013, vol. 3, p. 63. <https://doi.org/10.4236/ojpcchem.2013.33012>
11. Ozkan, S.Z., Ereemeev, I.S., Karpacheva, G.P., Bondarenko, G.N., Shandryuk, G.A., Prudskova, T.N., and Veselova, E.V., Polymers of diphenylamine-2-carboxylic acid: synthesis, structure, and properties, *Polymer Sci. B.*, 2013, vol. 55, no. 3–4, p. 107. <https://doi.org/10.1134/S1560090413030032>
12. Абаляева, В.В., Дремова, Н.Н., Кабачков, Е.Н., Ефимов, О.Н., Баскакова, Ю.В., Карпачева, Г.П. Электрополимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты на стеклоглероде и активированной графитовой фольге. *Высокомолек. соединения сер. Б*. 2021. Т. 63. № 4. С. 258. [Abalyaeva, V.V., Dremova, N.N., Kabachkov, E.N., Efimov, O.N. Baskakova, Yu.V., and Karpacheva, G.P., Electrochemical Polymerization of Diphenylamine-2-Carboxylic Acid on Glassy Carbon and Activated Graphite Foil, *Polymer Sci., Ser. B*, 2021, vol. 63, no. 4, p. 392.] <https://doi.org/10.1134/S1560090421040011>

13. Yang, H. and Bard, A.J., The application of rapid scan cyclic voltammetry and digital simulation to the study of the mechanism of diphenylamine oxidation, radical cation dimerization, and polymerization in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1991, vol. 306, nos. 1–2, p. 87.
14. Nassa, H.R., Sour, A., Javadian, A., and Aminia, M.K., A novel mercury-free stripping voltammetric sensor for uranium used on electropolymerized N-phenylanthranilic acid film electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 215, p. 360.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.086>
15. Chen, W. and Mu, Sh., The electrocatalytic oxidative polymerizations of aniline and aniline derivatives by grapheme, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2284.
16. Абаляева, В.В., Николаева, Г.В., Дремова, Н.Н., Кнерельман, Е.И., Давыдова, Г.И., Ефимов, О.Н., Ионов, С.Г. Электроактивные полимерные покрытия на модифицированной графитовой фольге в качестве электродов для суперконденсаторов. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 2. С. 195. [Abalyaeva, V.V., Nikolaeva, G.V., Dremova, N.N., Knerel'man, E.I., Davydova, G.I., Efimov, O.N., and Ionov, S.G., Electroactive polymer coatings on a modified graphite foil as electrodes for supercapacitors, *Protection metals and phys. chem. surfaces*, 2019, vol. 55, no. 2, p. 321.]
<https://doi.org/10.1134/S2070205119020023>
17. Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., Smirnov, V.A., Shulga, N.Y., Belay, K.G., and Gutsev, G.L., Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 2014, vol. 245, p. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.094>
18. Shulga, Y.M., Vasilets, V.N., Baskakov, S.A., Muradyan, V.E., Skryleva, E.A., and Parkhomenko, Yu.N., Photoreduction of Graphite Oxide Nanosheets with Vacuum Ultraviolet Radiation, *High Energy Chemistry*, 2012, vol. 46(2), p. 117.
<https://doi.org/10.1134/S0018143912020099>
19. Ghasemi, S., Hosseini, S.R., and Boore-talari, O., Sonochemical assisted synthesis MnO₂/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor, *Ultrason.Sonochem.*, 2018, vol. 40, p. 675.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.013>
20. Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., and Dempsey, J.L., A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 2018, vol. 95, p. 197.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
21. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawska, Ch.W., and Ruoff, R.S., The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 228.
22. Абаляева, В.В., Баскаков, С.А., Дремова, Н.Н., Ефимов, О.Н. Электросинтез композита на основе нанолитов оксида графена и полианилина с участием гексахлориридат-аниона. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2014. № 3. С. 627. [Abalyaeva, V.V., Baskakov, S.A., Dremova, N.N., and Efimov, O.N., Electro-synthesis of a composite based on grapheme oxide nanosheets and polyaniline with hexachloroiridate anion, *Russ. Chem. Bull.*, 2014, no. 3, p. 634.]
23. Park, S. and Ruoff, R.S., Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnol.*, 2009, vol. 4, p. 217.
24. Абаляева, В.В., Ефимов, О.Н., Дремова, Н.Н., Кабачков, Е.Н. Синтез и электрохимические свойства композитных покрытий на основе полианилина и соединений марганца на активированной графитовой фольге. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. № 3. С. 277. [Abalyaeva, V.V., Efimov, O.N., Dremova, N.N., and Kabachkov, E.N., Synthesis and electrochemical properties of composite coatings based on polyaniline and manganese compounds on activated graphite foil, *Protection metals and phys. chem. surfaces*, 2019, vol. 57, no. 3, p. 314.]
<https://doi.org/10.31857/S0044185621030025>
25. Wang, Y.-G., Li, H.-Q., and Xia, Y.-Y., Ordered Whiskerlike Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2619.
26. Gonc, D., Faria, R.C., Yonashiro, M., and Bulhões, L.O.S., Electrochemical oxidation of o-aminophenol in aqueous acidic medium: formation of film and soluble products, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 487, p. 90.
27. Trchová, M., Šeděnkov, I., and Stejskal, J., FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polym. Degradation and Stability*, 2004, vol. 86, no. 1, p. 179.
28. Yang, N., Zhai, J., Wanc, M., Wanga, D., and Jiangca, L., Layered nanostructures of polyaniline with graphene oxide as the dopant and template, *Synth. Met.*, 2010, vol. 160, p. 1617.
29. Janošević, A., Marjanovi, B., Holler, P., Trchov, M., and Stejskal, J., Synthesis and characterization of conducting polyaniline 5-sulfosalicylate Nanotubes, *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, p. 135606 (8pp).
30. Moysowicz, A. and Gryglewicz, G., Hydrothermal-assisted synthesis of a porous polyaniline/reduced grapheme oxide composite as a high-performance electrode material for supercapacitors, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 159, p. 4.
31. Li, X., Fang, X., Zhang, P., Yan, J., Chen, Y., and Chen, X., Preparation and properties of reduced graphene oxide/polyimide composite films, *High Performance Polymers*, 2020, vol. 32(1), p. 65.
32. Ren, J., Huang, X., Wang, N., Zhang, X., Li, W., and Liu, D., Preparation of polyaniline-coated polyacrylonitrile fiber mats and their application to Cr(VI) removal, *Synth Met.*, 2016, vol. 222, p. 255.
33. Zhang, M., Jia, Y., Li, H., and Wang, J., A facile method to synthesis reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid fibers as binder-free electrodes for supercapacitors, *Synth. Met.*, 2017, vol. 232, p. 66.
34. Yang, H. and Bard, A.J., The application of rapid scan cyclic voltammetry and digital simulation to the study of the mechanism of diphenylamine oxidation, radical

- cation dimerization, and polymerization in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1991, vol. 306, p. 87.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85224](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85224)
35. Yanchun, Z., Miao, Ch.M., and Chen, X., Electrochemical synthesis of polydiphenylamine nanofibrils through AAO template, *Mater. Chem. and Phys.*, 2005, vol. 91(2–3), p. 518.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.12.019>
36. Lee, T., Yun, T., Park, B., Sharma, B., Song, H.-K., and Kim, B.-S., Hybrid multilayer thin film supercapacitor of graphene nanosheets with polyaniline: importance of establishing intimate electronic contact through nanoscale blending, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 21092.
<https://doi.org/10.1039/c2jm33111j>
37. Kim, M., Lee, Ch., and Jang, J., Fabrication of Highly Flexible, Scalable and High-Performance Supercapacitors Using Polyaniline/Reduced Graphene Oxide. Film with Enhanced Electrical Conductivity and Crystallinity, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, p. 2489.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201303282>
38. Hu, C.C. and Wang, C.C., Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1079.

УДК 54.05+544.6

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА ВАНАДИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

© 2022 г. А. С. Шарлаев^{a, **}, О. Я. Березина^{a, *}, Е. Н. Колобова^{a, ***}, В. В. Кондратьев^{b, ****}^aПетрозаводский государственный университет, Физико-технический институт, Петрозаводск, Россия^bСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: berezina@petsu.ru

**e-mail: sharlaev-andrew@yandex.ru

***e-mail: lencheg101996@gmail.com

****e-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 08.09.2021 г.

Принята к публикации 03.10.2021 г.

В работе описывается методика синтеза нанонитей пентаоксида ванадия методом электроспиннинга и изготовления на их основе электродных материалов для перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов. Характеризация образцов нанонитей проводилась методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа, рентгеновской дифракции. Катодный материал исследовался методами циклической вольтамперометрии и заряд-разрядного циклирования. Максимальное начальное значение удельной емкости, достигнутое в экспериментах, составило 163 мА ч/г в открытой трехэлектродной ячейке и 320 мА ч/г в модели батареи монетного типа.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, нанонити, электроспиннинг, катодный материал, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0424857022050103

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из наиболее распространенных электрохимических источников энергии являются литий-ионные аккумуляторы (**Li-ion**). Они широко используются в мобильной электронике (мобильные телефоны, ноутбуки и многое другое), электроинструментах, электромобилях, космической и военной технике. Это связано с их преимуществами в сравнении с ранее применявшимися аккумуляторами. Но они обладают и рядом недостатков: относительно быстрое старение, небольшая удельная емкость. Преодоление этих недостатков позволило бы существенно расширить область их применения.

Характеристики Li-ion аккумуляторов в значительной мере определяются материалом катода. Материал должен обладать большой удельной емкостью и не разрушаться при циклировании. При этом технология его изготовления не должна быть очень сложной и дорогой.

Из большого разнообразия возможных катодных материалов достаточно перспективными считаются композитные соединения оксидов переходных металлов. Среди них выделяются окси-

ды ванадия, в которых разнообразие степеней окисления ванадия сочетается с высокой ионной проводимостью интеркалированных ионов щелочных металлов, в том числе ионов лития. Например, V_2O_5 обеспечивает высокую удельную емкость [1] из-за многочисленных степеней окисления ванадия. Кроме того, слоистая структура кристаллической решетки пентаоксида ванадия способствует легкой интеркаляции ионов лития [2]. V_2O_5 имеет теоретическую емкость 294 мА ч г⁻¹ [3–5], что выше, чем у существующих сейчас материалов катода.

V_2O_5 имеет различные структурные модификации, такие как тонкие пленки, нанонити, наноленты, нанотрубки, нитевидные кристаллы. В одномерных наноструктурах V_2O_5 улучшается электрохимическая активность электродного материала, увеличивается его жизненный цикл [6].

Существует ряд методов синтеза двухмерных и одномерных наноструктур оксидов ванадия, например, гидротермальный синтез, соосаждение, золь-гель-методы. Одним из простых и недорогих методов является электроспиннинг [7]. Раствор прекурсора помещается в медицинский

шприц, между иглой которого и коллектором из металлической фольги прикладывается высокое напряжение. Под действием электрического поля капля раствора вытягивается из иглы и распадается на отдельные струи, которые высыхают в воздухе и осаждаются на коллектор в виде нитей. Диаметр нитей можно менять, варьируя параметры раствора и процесса. Затем проводится отжиг нитей для удаления полимера и кристаллизации нитей.

В данной работе описывается синтез нанонитей пентаоксида ванадия методом электроспиннинга, их морфологические и структурные свойства, а также результаты электрохимического исследования материала катода на основе полученных нанонитей.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанонити синтезировали методом электроспиннинга [7–9]. За основу была взята методика приготовления ксерогеля оксида ванадия путем растворения порошка V_2O_5 в растворе H_2O_2 , подробно описанная в работе [10].

В качестве исходного вещества для синтеза использовали порошок V_2O_5 , который при температуре ниже комнатной растворяли в перексиде водорода.

При растворении оксида ванадия (V) в H_2O_2 происходит частичное восстановление V_2O_5 с образованием красно-коричневой моно- и ярко-желтой дипероксованадиевой кислоты по реакциям (1) и (2):

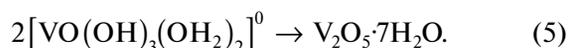


Полученную смесь пероксидных соединений медленно нагревали до $60^\circ C$, перемешивая на магнитной мешалке.

При нагревании пероксованадиевая кислота разлагается с образованием нейтрального гексакоординированного комплекса ванадия:



Непрореагировавшую часть вещества в виде нерастворимого осадка удаляли при помощи фильтрования. После конденсации этого нейтрального прекурсора и охлаждения до комнатной температуры система переходит в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ по реакции [10]:



В гель добавляли высокомолекулярный поливинилпирролидон (PVP) ($M_r = 1.3 \times 10^6$ г/моль)

для увеличения электропроводности и перемешивали в течение 2 ч до полного растворения частиц при комнатной температуре в закрытой емкости.

Полученную однородную смесь помещали в медицинский шприц с диаметром иглы 0.7 мм. Установка для электроспиннинга [11, 12] состояла из шприцевого насоса “NewEra” Syringe Pump NE-300, с помощью которого из шприца вытеснялся раствор со скоростью 0.3 мл/ч, и высоковольтного источника напряжения ИНБР-30/5. Между иглой и алюминиевым коллектором создавалось напряжение 17–18 кВ при расстоянии около 12 см.

Полученные нанонити отделялись от коллектора и отжигались в воздушной среде при температуре $500^\circ C$ в течение 30 мин в программируемой вакуумной печи OTF-1200X. Отжиг необходим для удаления полимера, выпаривания излишков воды и кристаллизации нанонитей.

Рентгенофазовый анализ (XRD) нитей проводили с помощью дифрактометра Kristalloflex Siemens 5000 с CuK_α -излучением (длина волны 1.5418 Å). Для подготовки образца нанонити пентаоксида ванадия прессовали и наносили на стеклянную подложку. При обработке результатов влияние подложки было исключено. Для определения фазы и параметров искомого вещества проводилось сравнение дифракционных пиков с картотекой рентгенодифракционных данных.

Исследования элементного состава проводилось с помощью энергодисперсионной приставки (EDX, Thermo Scientific Ultra Dry) к сканирующему электронному микроскопу HitachiSU1510.

Для детального изучения морфологии поверхности и оценки диаметра нанонитей использовали лазерный конфокальный микроскоп KEYENCE VK-9710.

Материал для рабочих электродов был приготовлен в соотношении 60/30/10 (V_2O_5 /проводящая углеродная сажа (Super P)/связующее вещество). Нанонити пентаоксида ванадия тщательно перетирались в ступке и смешивались до однородного состояния с наночастицами сажи. Связующее вещество получалось путем растворения поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне. Электродная масса ровным слоем наносилась на алюминиевую фольгу. Для удаления N-метилпирролидона электроды сушили в вакуумной сушильной камере при температуре $120^\circ C$ в течение суток. Далее электроды повторно прокатывали для улучшения контакта между активным веществом электродов и алюминиевой фольгой.

Электрохимические исследования (циклическая вольтамперометрия и заряд-разрядное циклирование) проводились с помощью потенциостата-гальваностата Autolab. С целью предвари-

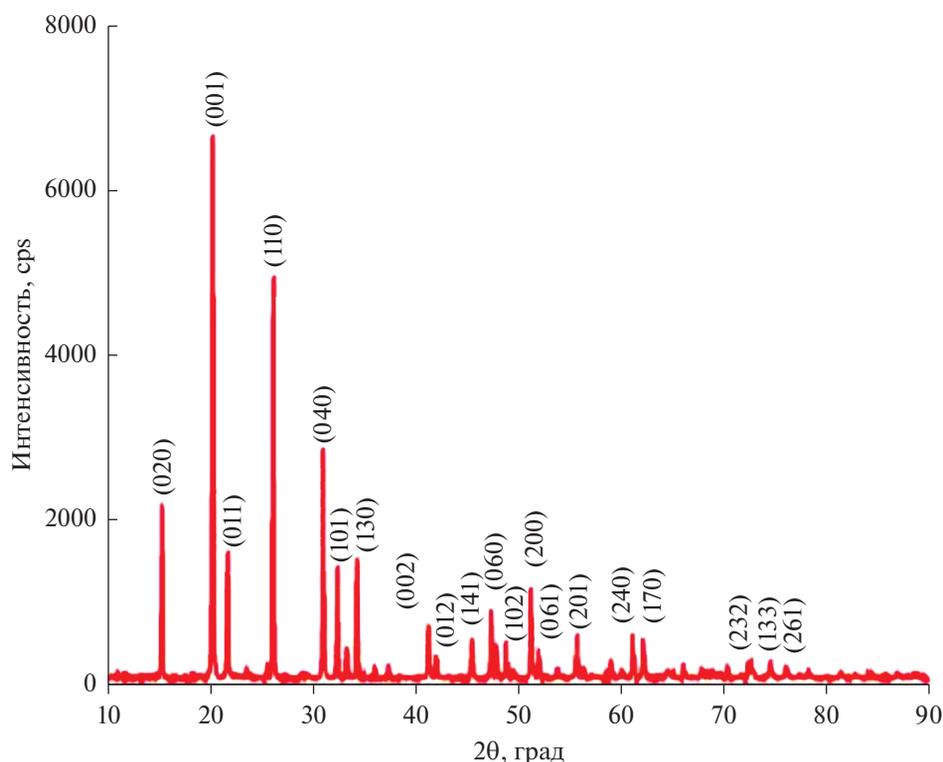


Рис. 1. Дифрактограмма образца нанонитей V_2O_5 .

тельной оценки перспективности использования нанонитей пентаоксида ванадия в качестве катодного материала для литий-ионного аккумулятора образцы исследовались в воздушной атмосфере. При этом использовалась открытая трехэлектродная ячейка, которая состояла из рабочего электрода (исследуемое вещество), электрода сравнения (серебряная проволока) и противоэлектрода (платиновая фольга). В качестве электролита использовался одномолярный раствор перхлората лития в пропиленкарбонате. Скорость развертки составляла 1 мВ/с, диапазон напряжений от -1.5 до $+1.5$ В.

Для нахождения удельных токов заряда–разряда использовалась формула:

$$I = \frac{I_{cv \max}}{m}, \quad (6)$$

где I_{cv} – максимальный ток на вольтамперограмме (А), m – масса смеси, нанесенной на электрод (г).

Для исследования характеристик полученного катодного материала была собрана тестовая модель аккумулятора монетного типа. Сборка проводилась в перчаточном боксе Unilab, заполненном аргоном. Катодом являлся исследуемый материал, нанесенный на алюминий, а в качестве анода использовалась пластина из металлического лития. Площадь катода составляла 7 мм^2 . Элек-

троды были разделены мембраной Celgard 2325, в качестве электролита использовался одномолярный раствор гексафторфосфата лития в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном в соотношении 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что были получены нанонити стехиометричного пентаоксида ванадия с орторомбической ячейкой. Параметры ячейки: $a = 11.51 \text{ \AA}$, $b = 3.559 \text{ \AA}$, $c = 4.371 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ICSD № 15984).

Основные дифракционные пики соотношены с плоскостями орторомбической кристаллической решетки V_2O_5 , отмеченными на рентгенограмме, и указывают на получение однофазного продукта. Пики малой интенсивности также соответствуют данной фазе пентаоксида ванадия.

Результаты исследования элементного состава нанонитей V_2O_5 показаны на рис. 2. Присутствует углерод от подложки. Отсутствие азота говорит о том, что органических составляющих (PVP) после отжига в нитях не осталось.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что материал имеет наноразмерную нитевидную морфологию (рис. 3). Результаты измерения размеров нанонитей совпадают с ре-

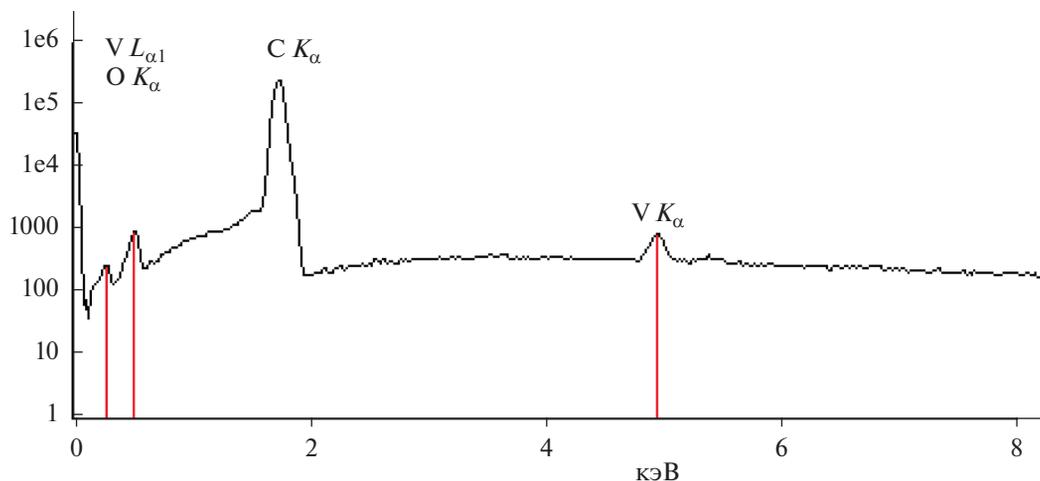


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр для нанонитей V_2O_5 , полученный с помощью приставки Thermo Scientific Ultra Dry к сканирующему электронному микроскопу HitachiSU1510.

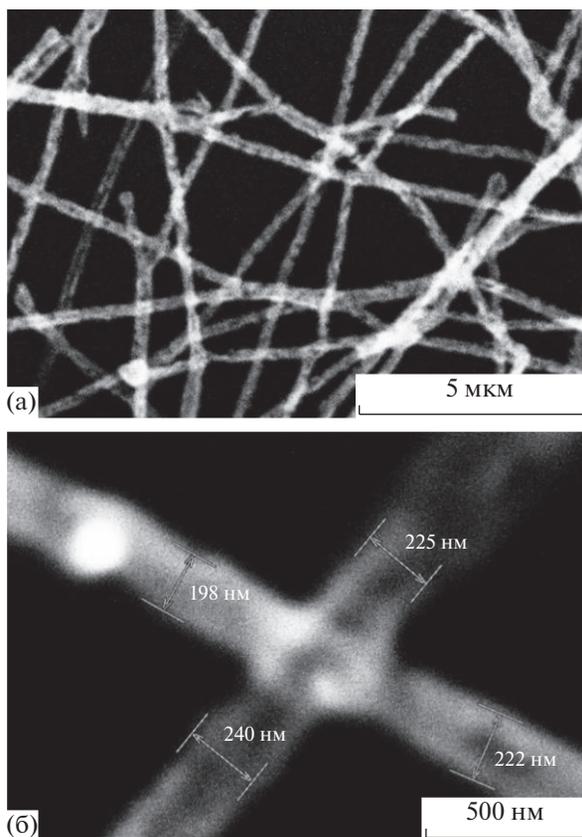


Рис. 3. Изображения нанонитей V_2O_5 , полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Увеличение 10000 (а) и 70000 (б).

зультатами, полученными лазерной конфокальной микроскопией.

На рис. 4 представлена фотография нанонитей пентаоксида ванадия, полученная с помощью ла-

зерного конфокального микроскопа KEYENCE VK-9710. Также показан способ определения толщины нанонитей. Нанонити имеют толщину порядка 200–250 нм.

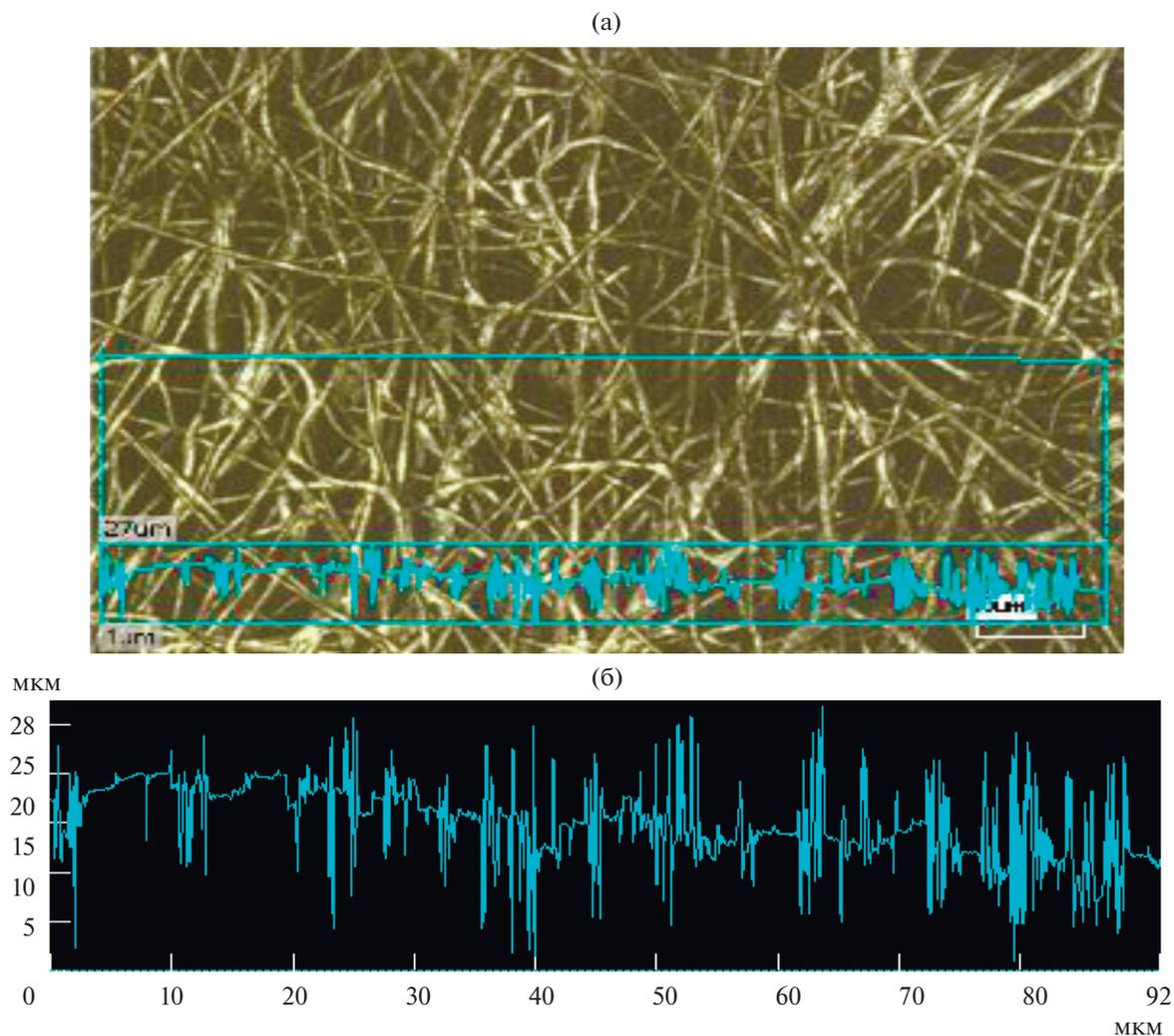


Рис. 4. Морфология нанонитей V_2O_5 с увеличением 3000, полученная с помощью лазерного конфокального микроскопа KEYENCE VK-9710: а – участок образца, взятый для анализа диаметра нанонитей и размеров пор, б – рельеф образца на выбранном участке.

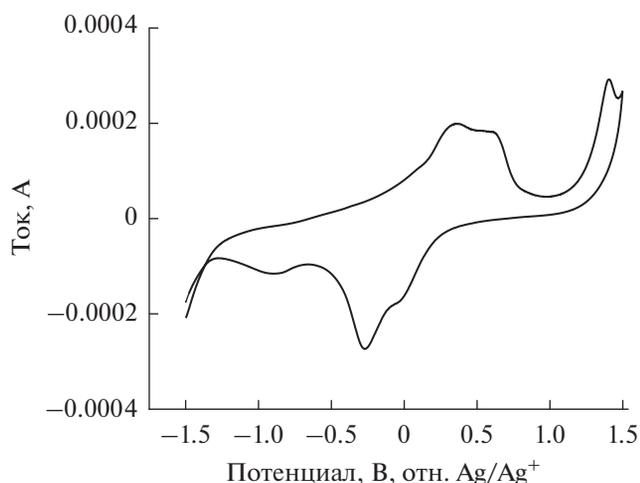


Рис. 5. Вольтамперограмма при скорости развертки 1 мВ/с в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха.

Результаты электрохимических исследований катодов, изготовленных с использованием полученных нитей, представлены на рис. 5–7.

Циклические вольтамперограммы и кривые изменения заряда в зависимости от времени показаны на рис. 5 и 6. Первичные исследования были проведены в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха. На вольтамперограмме наблюдаются две основные пары катодных (–23 и –279 мВ) и соответствующих анодных (+353, +617 мВ) пиков. В согласии с имеющимися в литературе данными они, по-видимому, относятся к процессам последовательной обратимой интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития с последовательным формированием структур $Li_{0.5}V_2O_5$ и LiV_2O_5 [13–15]. Наблюдаемый анодный пик при высоких положительных потенциалах (1.4 В) может быть связан с побочным процес-

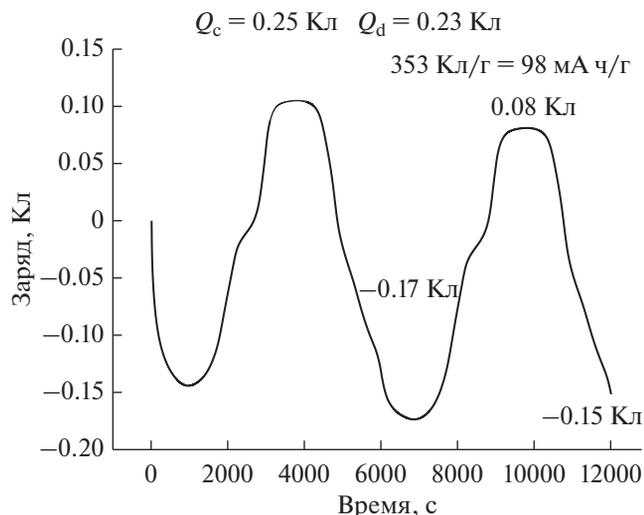


Рис. 6. Зависимость заряда от времени при скорости развертки 1 мВ/с в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха.

сом окисления, идущим с участием примесей воды в условиях проведения экспериментов в открытой трехэлектродной ячейке.

На кривой изменения заряда в зависимости от времени (рис. 6) видно, что в процессе разряда материал отдает заряда больше, чем получил в процессе заряда. Это может быть вызвано деградацией материала в процессе интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития.

На основании графика на рис. 6 была рассчитана удельная емкость активного вещества по формуле

$$C = \frac{Q_D}{mc3.6}, \quad (7)$$

где c – концентрация активного компонента (%), m – активная масса электрода (г), Q_D – заряд во время разряда аккумулятора (Кл).

Значение удельной емкости, относящейся к массе электрода, составило 98 мА ч г^{-1} , а значение удельной емкости, относящееся к массе активного компонента (V_2O_5), составило 163 мА ч г^{-1} при скорости сканирования 1 мВ/с.

Результаты заряд-разрядного циклирования для модели аккумулятора монетного типа представлены на рис. 7. На основании графика (рис. 7) по кривым заряда-разряда было найдено значение удельной емкости – 330 мА ч г^{-1} при плотности тока 0.068 А/г . Разница между значениями удельной емкости, извлеченными из CV-характеристик и кривых заряда-разряда, связана с более высокими плотностями тока в случае измерений CV при относительно высокой скорости сканирования.

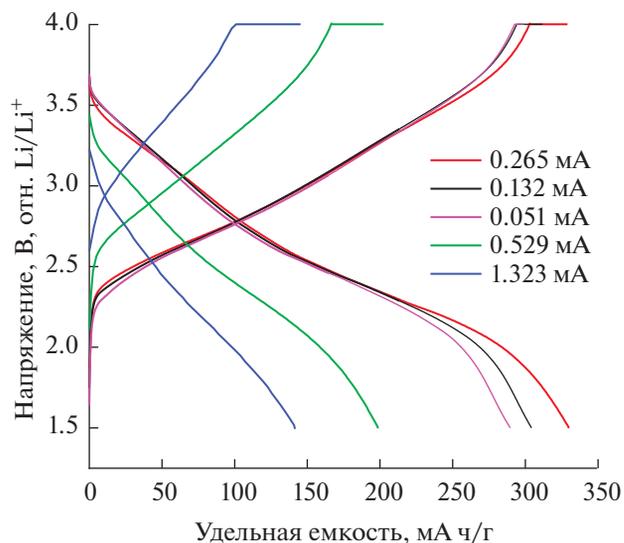


Рис. 7. Зависимость потенциала от удельной емкости при различных токах заряда-разряда для модели аккумулятора монетного типа CR2032.

Результаты оценки скорости деградации емкости при циклировании приведены на рис. 8.

Первоначально образец имел большую удельную емкость около 320 мА ч г^{-1} при токе 0.3 мА во втором цикле, но после 50 циклов удельная емкость уменьшилась почти в два раза. Сравнивая полученные результаты с литературными данными, можно заметить, что по сравнению с другими наноструктурами пентаоксида ванадия нанонити обладают большей начальной удельной емкостью, однако быстро ее теряют и деградируют. Так, например, наночастицы пентаоксида вана-

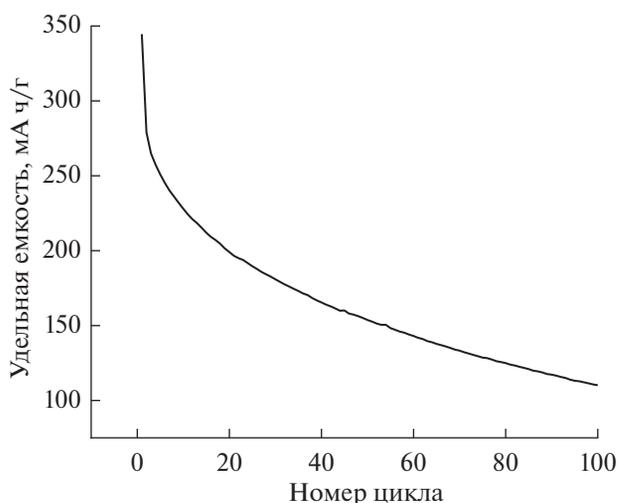


Рис. 8. Зависимость удельной емкости от порядкового номера цикла заряда-разряда.

дия обладают меньшей изначальной удельной емкостью (250 мА ч/г), но за 50 циклов теряют всего лишь около 5% емкости. Удельная емкость кластеров нановолокон пентаоксида ванадия составляет около 200 мА ч/г, деградация емкости за 50 циклов – около 5–10% [16–18]. Чтобы улучшить свойства и предотвратить деградацию синтезированного материала, нами планируется использование легирования нановолокна пятиоксида ванадия ионами переходных металлов, которые имеют больший ионный радиус [19]. Это должно приводить к расширению кристаллической решетки V_2O_5 , тем самым упрощая интеркаляцию и деинтеркаляцию ионов лития.

По результатам электрохимических исследований показано, что материал на основе нанонитей пентаоксида ванадия способен к обратимой интеркаляции катионов лития и после доработки сможет использоваться в качестве активного вещества в катодах литий-ионных аккумуляторов.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований были синтезированы нанонити стехиометричного пентаоксида ванадия из золь–геля V_2O_5 методом электроспиннинга. Диаметр нитей составил 200–250 нм. Начальная удельная емкость катода в открытой трехэлектродной ячейке составляет около 163 мА ч г⁻¹ при плотности тока 0.2 А/г.

В результате работы была собрана аккумуляторная батарея монетного типа, обладающая начальной удельной емкостью около 330 мА ч/г при плотности тока 0.068 А/г, что является хорошим результатом для литий-ионного аккумулятора. Недостатком полученной модели аккумулятора является плохая стабильность, которая выражается в потере 50% емкости после 50 циклов заряда–разряда. Данный недостаток можно исправить, например, путем легирования нанонитей пентаоксида ванадия ионами металлов, имеющими больший ионный радиус.

Показано, что нановолокна пентаоксида ванадия, полученные простым и надежным методом электроспиннинга, являются перспективным материалом для использования в катодах литий-ионных аккумуляторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Эта работа была частично поддержана грантом РФФИ № 21-53-53012 (сборка и исследование электрохимических свойств модели аккумулятора) и Министрством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках государственного задания тема № 0752-2020-0007) (синтез и характеристика нанонитей пентаоксида ванадия, исследование катодов в открытой ячейке).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afyon, S., Krumeich, F., Mensing, C., Borgschulte, A., and Nesper, R., New high capacity cathode materials for rechargeable Li-ion batteries: vanadate–borate glasses, *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, p. 7113-1.
2. Ceilidh, F.A., Joyce, S.Y., Xu, L., and Adrian, L., Electrospun vanadium-based oxides as electrode materials, *J. Power Sources*, 2018, vol. 395, p. 414.
3. Yu, J.J., Yang, J., Nie, W.B., Li, Z.H., Liu, E.H., Lei, G.T., and Xiao, Q.Z., A porous vanadium pentoxide nanomaterial as cathode material for rechargeable lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 89, p. 292.
4. Yan, B., Li, X., Bai, Z., Li, M., Dong, L., Xiong, D., and Li, D., Superior lithium storage performance of hierarchical porous vanadium pentoxide nanofibers for lithium-ion battery cathodes, *J. Alloy. Comp.*, 2015, vol. 634, p. 50.
5. Zhu, C., Shu, J., Wu, X., Li, P., and Li, X., Electrospun V_2O_5 micro/nanorods as cathode materials for lithium-ion battery, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 759, no. 2, p. 184.
6. Yan, B., Li, X., Bai, Z., Li, M., Dong, L., Xiong, D., and Li, D., Sn–Al core–shell nanocomposite as thin film anode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 634, p. 742.
7. Xue, Y., Castracane, J., Gadre, A., Lee, J.H., and Altemus, B., Fabrication and Characterization of Aligned Continuous Polymeric Electrospun Nanofibers, *Micro and Nanosystems*, 2009, vol. 1, no. 2, p. 116.
8. Berezina, O.Ya., Kirienko, D.A., Pergament, A.L., Stefanovich, G.B., Velichko, A.A., and Zlomanov, V.P., Vanadium Oxide Thin Films and Fibers Obtained by Acetylacetonate Sol-gel Method, *Thin Solid Films*, 2015, vol. 574, p. 15.
9. Berezina, O.Ya., Kirienko, D.A., Markova, N.P., and Pergament, A.L., Synthesis of Vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning, *Technical Physics*, 2015, vol. 60, no. 9, p. 1361.
10. Захарова, Г.С. Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубки на их основе: синтез, строение, свойства. *Автореф. дис.* Екатеринбург, 2007. [Zakharova, G.S., Vanadium oxide intercalates and nanotubulenes based on them: synthesis, structure, properties (in Russian), abstract of dissertation, Yekaterinburg, 2007.]
11. Berenguer, R., Guerrero-Perez, M.O., Guzman, I., Rodriguez-Mirasol, J., and Cordero, T., Synthesis of Vanadium Oxide Nanofibers with Variable Crystallinity and V^{5+}/V^{4+} Ratios, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 7739.
12. Nishide, H. and Oyaizu, K., Toward Flexible Batteries, *Science*, 2008, vol. 319, no. 5864, p. 737.
13. Cocciantelli, J., Doumerc, J.P., Pouchard, M., Brousseau, M., and Labat, J., Crystalchemistry of electrochemically inserted $LixV_2O_5$, *J. Power Sources*, 1991, vol. 34, p. 103.

14. Wang, S., Lu, Z., Wang, D., Li, C., Chen, C., and Yin, Y., Porous monodisperse V₂O₅ microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Materials Chem.*, 2011, vol. 21, p. 6365.
15. Liu, P., Wang, B., Sun, X., Gentle, I., and Zhao, X. S., A comparative study of V₂O₅ modified with multi-walled carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 213, p. 557.
16. Zhu, K., Meng, Y., Qiu, H., Gao, Y., Wang, C., Du, F., Wei, Y., and Chen, Gang, Facile Synthesis of V₂O₅ Nanoparticles as a Capable Cathode for High Energy Lithium-ion Batteries, *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 650, p. 370.
17. Ramasami, A.K., Reddy, M.V., Nithyadharseni, P., Chowdari, B.V.R., and Balakrishna, G.R., Gel-combustion synthesized vanadium pentoxide nanowire clusters for rechargeable lithium batteries, *J. Alloys and Compounds*, 2016, vol. 695, p. 850.
18. Tang, Y., Rui, X., Zhang, Y., Lim, T.M., Dong, Z., Hng, H.H., Chen, X., Yand, Q., and Chen, Z., Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nano-flower structure via an electrochemical process, 2013, vol. 1, p. 82.
19. Wei, Y.J., Ryu, C.W., and Kim, K.B., Improvement in Electrochemical Performance of V₂O₅ by Cu doping, *Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 1, p. 386.

УДК 541.124+542.952.6+547.313

ФОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО–НИКЕЛЬ С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

© 2022 г. А. В. Пянко^а, *, О. А. Алисиенок^а, П. Б. Кубрак^а, А. А. Черник^а^аБелорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

*e-mail: hanna.pianka@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 06.10.2021 г.

Синтезированы и исследованы свойства композитных частиц “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”. Методом рентгенофазового анализа установлено, что диоксид титана находится в составе композита в кристаллической модификации анатаз с размером кристаллитов порядка 6–8 нм. Композиты ядро–оболочка с содержанием диоксида титана 32 мас. % обладали удельной поверхностью $220 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционным объемом порядка $0.3 \text{ см}^3/\text{г}$. Методом вольтамперометрии установлено влияние вводимого в состав электролита композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” на катодную поляризацию процессов электрохимического осаждения сплава Sn–Ni во фторидно-хлоридном электролите. Изучены морфология (СЭМ), фазовый состав (РФА) электрохимических покрытий, полученных из электролитов с различной концентрацией композита. Показано влияние вводимого композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” на энергию активации процесса электрохимического осаждения покрытий на основе сплава олово–никель. Концентрация композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” в электролите должна составлять $2 \text{ г}/\text{дм}^3$. Содержание титана в покрытии составляет 0.19 мас. %. Исследована зависимость микрошероховатости и твердости сформированных покрытий от концентрации композита в электролите.

Ключевые слова: олово–никель, “ядро–оболочка”, поляризационные кривые, энергия активации, диоксид титана

DOI: 10.31857/S0424857022040132

ВВЕДЕНИЕ

В ряде случаев металлические покрытия должны обладать совокупностью эксплуатационных свойств, таких как: твердость, износостойкость, декоративный вид, антибактериальность. Физико-химические свойства индивидуальных металлов не полностью удовлетворяют таким требованиям.

Биоцидные свойства для покрытий поверхностей общего доступа являются чрезвычайно важными в настоящее время. Такими свойствами обладают композиционные электрохимические покрытия, имеющее в своем составе диоксид титана. Фотокаталитической активностью обладает кристаллическая модификация TiO_2 анатаз, которая определяется его удельной поверхностью [1–6]. Для ее увеличения синтезированы композиты “ядро–оболочка” $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [7–10], которые обладают рядом преимуществ, таких как:

– возможность изменять размеры частиц в широком диапазоне (от 100 нм до 10 мкм) за счет независимого формирования ядра;

– возможность регулировать адсорбционные свойства композита;

– снижение стоимости продукта за счет использования более дешевого SiO_2 , а также недорогих неорганических источников TiO_2 (тетрахлорид титана);

– возможность формирования дисперсий с широким диапазоном pH.

Применение таких частиц в качестве инертной фазы в композиционных электрохимических покрытиях представляет научный и практический интерес для повышения коррозионной стойкости и поверхностной твердости изделий, придания новых функциональных свойств, в том числе фотокаталитических и антибактериальных [11].

Никель, вследствие его высоких эксплуатационных и декоративных свойств [12–17], является традиционным материалом, применяемым в ка-

честве матрицы композиционного электрохимического покрытия. Однако, такие покрытия при контакте с кожей человека вызывают аллергические реакции [18–20]. Альтернативой никелевой матрице могут служить сплавы на основе олово–никель с содержанием никеля 35 мас. % обладает рядом достоинств: гипоаллергенностью, коррозионной стойкостью, твердостью, хорошими декоративными свойствами [24–26]. Введение TiO_2 в такое покрытие [11] придает поверхности биоцидные свойства по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Таким образом, исследование влияния параметров электролиза формирования композиционных покрытий Sn–Ni-композит “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” на их физико-химические и механические свойства является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические покрытия олово–никель и олово–никель– $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ осаждали из фторид–хлоридных электролитов в соответствии с методикой [25]. В качестве анодов использовали оловянные и никелевые пластины с соотношением площадей 1 : 5 соответственно. Покрытия толщиной 9 мкм осаждали на медные пластины, предварительно подготовленные согласно ГОСТ 9.305–84.

Композит $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ осаждали в соответствии с методикой [27]. Различные начальные условия синтеза и применение структурообразователя позволили варьировать удельную поверхность “ядра” в интервале 180–700 $\text{м}^2/\text{г}$, размер частиц (300–700 нм) [27]. Золь диоксида титана получали из тетраоксида титана методом пептизации предварительно полученного аморфного TiO_2 в присутствии азотной кислоты [28].

Содержание TiO_2 в композите определяли фотокolorиметрически согласно ГОСТ 2642.6–97, погрешность составляла ± 0.2 отн. %. Удельную поверхность ($S_{уд}$) измеряли адсорбционным методом, используя в качестве адсорбатов азот, фенол (в растворе *n*-гептана). Рентгенофазовый анализ композитов (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11^\circ$ – 70° со скоростью 2 град/мин. Размер кристаллитов оценивали по методу Шеррера. Электрокинетический потенциал измеряли методом макроэлектрофореза при различных значениях pH суспензии образцов для определения изоэлектрической точки.

Кинетика осаждения покрытий исследована методом хроновольтаамперометрии с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения

служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый электрод.

Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance AXS. Съемку рентгенограмм проводили со скоростью один градус в минуту с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Положение максимумов анализируемых линий измеряли с точностью до $\pm 0.05^\circ$.

Микротвердость покрытий толщиной 20 мкм измеряли микротвердомером AFFRI-MVDM8 по ГОСТ 2999–75 при нагрузке на индентор 50 г.

Морфологию поверхности полученных образцов и композита изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием системы химического микроанализа рентгеноспектрального анализа EDX JED-2201.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом растровой электронной микроскопии показано, что композиты представляют собой сферические частицы с высокой степенью агрегации, на поверхности которых находится нанодисперсная оболочка из диоксида титана (рис. 1).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что диоксид титана находится в кристаллической модификации анатаза с размером кристаллитов 6–8 нм. Композиты ядро–оболочка с содержанием диоксида титана 32 мас. % обладали удельной поверхностью 220 $\text{м}^2/\text{г}$, сорбционным объемом порядка 0.3 $\text{см}^3/\text{г}$. Изоэлектрическая точка полученных композитов находится в пределах pH 4.5–5.

На рис. 2а представлены катодные поляризационные кривые для исследуемых образцов во фторидно–хлоридном электролите осаждения сплава олово–никель при различных температурах.

Установлено, что при увеличении температуры электролиза Sn–Ni от 25 до 70°C наблюдается сдвиг поляризационных кривых в область электроположительных значений потенциалов на 75 мВ (рис. 2а). При этом активное осаждение покрытий происходит при потенциалах отрицательнее -0.25 В. Следует отметить, что гладкие блестящие покрытия сплавом олово–никель осаждаются при температуре 70°C [25].

Введение в электролит композита “ядро–оболочка” $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в количестве 2 г/дм³ приводит к смещению катодной поляризационной кривой в электроположительную сторону на 70 мВ

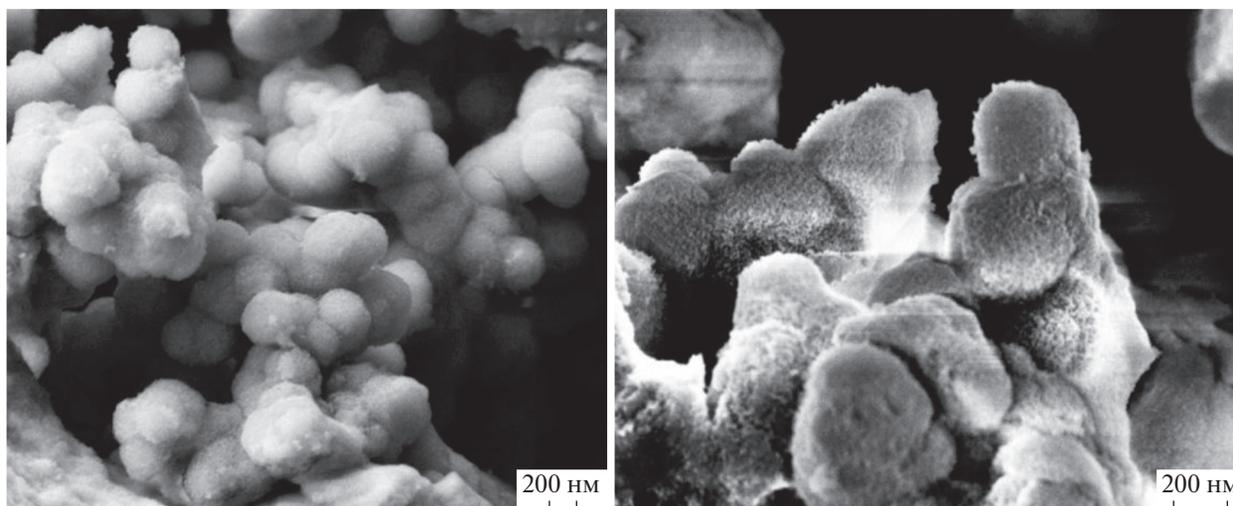


Рис. 1. Микрофотографии композитов со структурой “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ”.

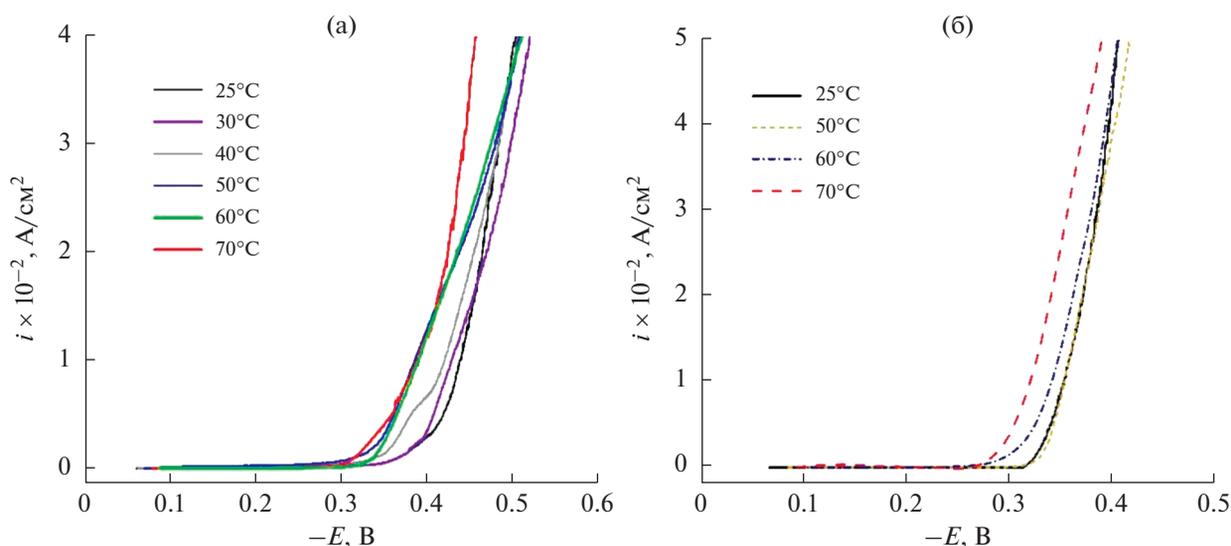


Рис. 2. Поляризационные кривые катодного процесса при осаждении покрытий: (а) Sn–Ni, (б) Sn–Ni– $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (2 г/дм^3) из фторид–хлоридного электролита при различных температурах.

(рис. 2б). С ростом концентрации композита в электролите до $4\text{--}6 \text{ г/дм}^3$ потенциал осаждения покрытия еще больше смещается в положительную сторону, достигая значений -195 мВ (рис. 3).

Введение композита “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” в состав электролита осаждения сплава олово–никель существенно изменяет кинетику процесса электрохимического осаждения покрытий. Это может быть связано влиянием на катодный процесс дзета-потенциала вводимого композита, который при значении рН электролита 3 ± 0.5 составляет $10\text{--}15 \text{ мВ}$ [27, 28].

Исследование процесса электрохимического осаждения олова и никеля во хлоридно–фторид-

ном электролите проводилось при отсутствии второго компонента сплава в электролите с компенсацией ионной силы раствора хлоридом натрия. При потенциалах осаждения олова (отрицательнее -0.3 В) энергия активации данного процесса составляет 30 кДж/моль и снижается при смещении потенциала в более электроотрицательную сторону, что указывает на диффузионный характер протекания процесса. Процесс электрохимического осаждения никеля характеризуется энергией активации $50\text{--}70 \text{ кДж/моль}$ и лимитирующей электрохимической стадией.

Для процесса электрохимического осаждения сплава олово–никель в диапазоне потенциалов

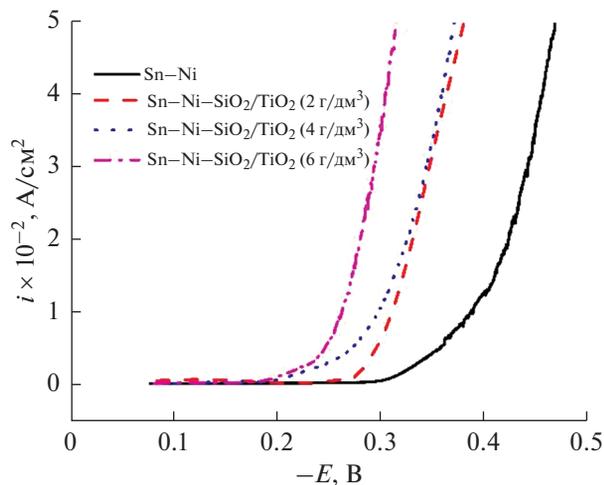


Рис. 3. Поляризационные кривые процесса катодного осаждения покрытий Sn–Ni и Sn–Ni–TiO₂/SiO₂, осажденных из фторид-хлоридного электролита при различном содержании композита в электролите ($T = 70^\circ\text{C}$).

–0.3...–0.45 В наблюдается энергия активации 15–25 кДж/моль, что свидетельствует о протекании сплавообразования в диффузионной области.

Композит SiO₂/TiO₂, вводимый в состав электролита, влияет на природу протекающих реакций при осаждении покрытий. При введении в электролит композита SiO₂/TiO₂ энергия активации катодного процесса повышается, достигая максимума 110–120 кДж/моль в области потенциалов –0.28...–0.32 В. При потенциалах отрицательнее –0.35 В энергия активации резко снижается. Это может указывать на участие в формировании покрытия бинарных соединений на основе сплава олово–никель и включении в структуру формируемых покрытий диоксида титана, а также формировании новой интерметаллической фазы.

Рентгенограммы осажденных композиционных электрохимических покрытий показывают наличие характеристических пиков интерметаллических соединений NiSn, NiSn₂, Ni₃Sn₂, Ni₄Sn, а также дифракционного пика олова (рис. 4).

Введение в электролит композита SiO₂/TiO₂ приводит к исчезновению пика, характерного для кристаллической фазы олова. При этом увеличивается интенсивность пиков метастабильной интерметаллической фазы NiSn при $2\theta = 43^\circ$ и NiSn₂ и уменьшается интенсивность пика, соответствующего для Ni₄Sn при $2\theta = 75^\circ$. Данные рентгеновской дифракции показали, что увеличение концентрации нанокompозита SiO₂/TiO₂, вводимого в электролит, сопровождается возрастанием интенсивности основного метастабильного пика

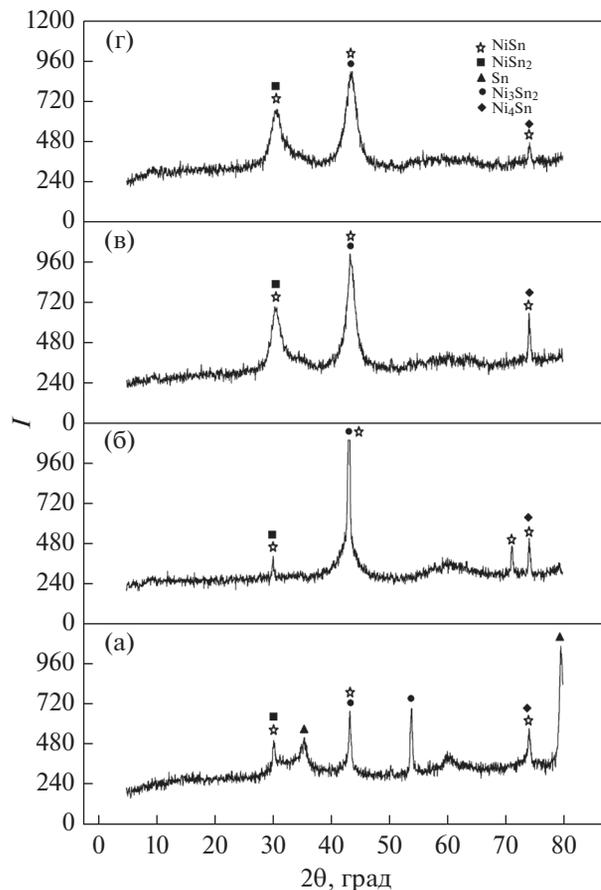


Рис. 4. Рентгенограммы композиционных электрохимических покрытий: (а) Sn–Ni; (б) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (2 г/дм³); (в) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (4 г/дм³); (г) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (6 г/дм³).

NiSn при $2\theta = 30^\circ$ (рис. 4). Это может быть связано с изменением растворимости Sn в сплаве [25, 29]. Образование метастабильной фазы NiSn связано с большей свободной энергией образования стабильной двухфазной смеси, обусловленной повышенной температурой электролита (70°C) осаждения покрытий [11, 29]. Расширение диапазона составов метастабильного NiSn относительно стабильной фазы Ni₃Sn₂ связано с изменением вероятности заполнения решетки атомами Ni [29].

Исследования фазового состава формируемых композиционных электрохимических покрытий (рис. 4) на основе сплава олово–никель согласуются с работами [11, 24, 29].

Рентгено-дисперсионный анализ композиционных электрохимических покрытий, сформированных при плотностях тока 0.5–1 А/дм², показал, что состав матрицы из сплава олово–никель практически не зависит от катодной плотности

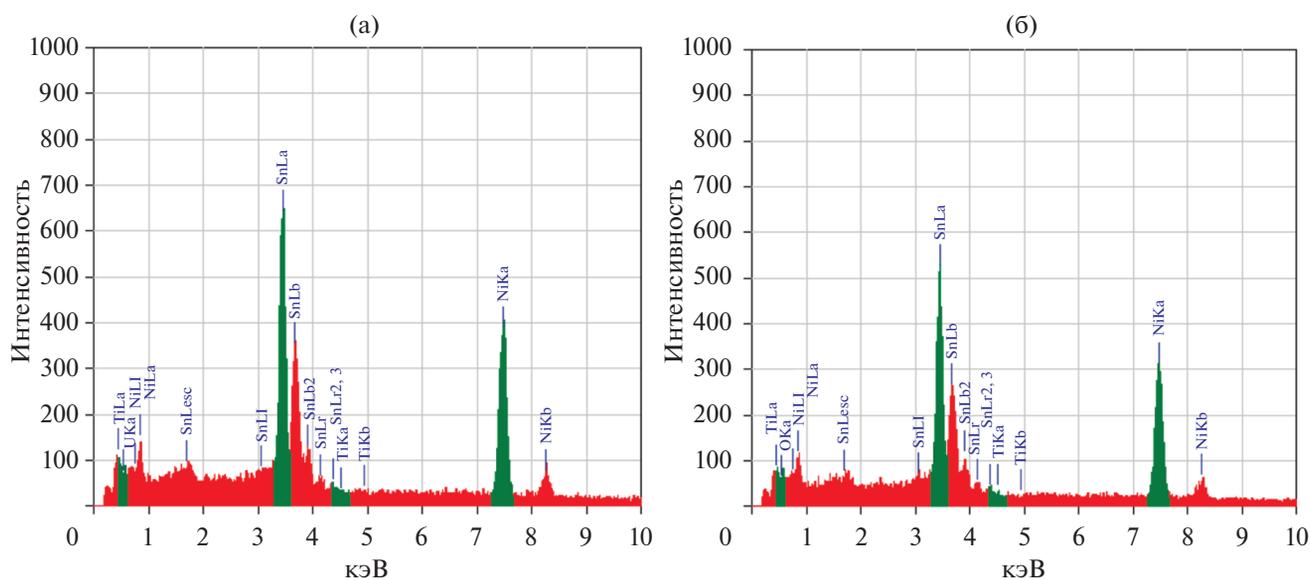


Рис. 5. Результаты рентгено-дисперсионного анализа осажденных покрытий: (а) Sn–Ni; (б) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (2 г/дм³).

тока. Массовое содержание олова находилось в пределах 62–67%, а никеля 33–37% соответственно (рис. 5).

Содержание титана в составе электрохимического покрытия олово–никель составляло 0.19 мас. % при концентрации композита в электролите 2 г/дм³. Кремний в составе покрытия обнаружен в количестве 0.84 мас. % (табл. 1).

Таблица 1. Массовое содержание основных компонентов в покрытиях

Компонент	Sn–Ni	Sn–Ni–SiO ₂ /TiO ₂ (2 г/дм ³)
	мас. %	мас. %
Ni	32.94	37.01
Sn	67.06	61.96
Si		0.84
Ti		0.19

Композиционные электрохимические покрытия на основе сплава олово–никель обладают высокими декоративными свойствами, блеском. Структура покрытий на основе сплава олово–никель однородная, без трещин и пор. Анализ карты распределения элементов в покрытии сплава олово–никель показал равномерное распределение никеля, олова и титана. Увеличение концентрации композита в электролите с 2 до 4–6 г/дм³ приводит к образованию большего количества глобул, диаметром 3–5 мкм, с небольшим количеством скоагулированных глобул до 10 мкм. Покрытия такого состава гладкие, блестящие, но склонны к растрескиванию (рис. 6).

Результаты исследования микротвердости и шероховатости покрытий представлены в табл. 2. Введение в электролит композита SiO₂/TiO₂ приводит к увеличению микротвердости и шероховатости покрытий. Для покрытий с содержанием 6 г/дм³ композита в электролите твердость достигает 458 единиц по Виккерсу (табл. 2).

Таблица 2. Микротвердость и шероховатость покрытий, осажденных при $i = 1$ А/дм², $T = 70^\circ\text{C}$

Состав покрытия	Микротвердость, HV	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм
Sn–Ni	405	0.254	0.671	1.555
Sn–Ni–SiO ₂ /TiO ₂ (2 г/дм ³)	437	1.145	4.644	9.817
Sn–Ni–SiO ₂ /TiO ₂ (4 г/дм ³)	444	1.022	4.180	10.384
Sn–Ni–SiO ₂ /TiO ₂ (6 г/дм ³)	458	2.469	6.449	16.692

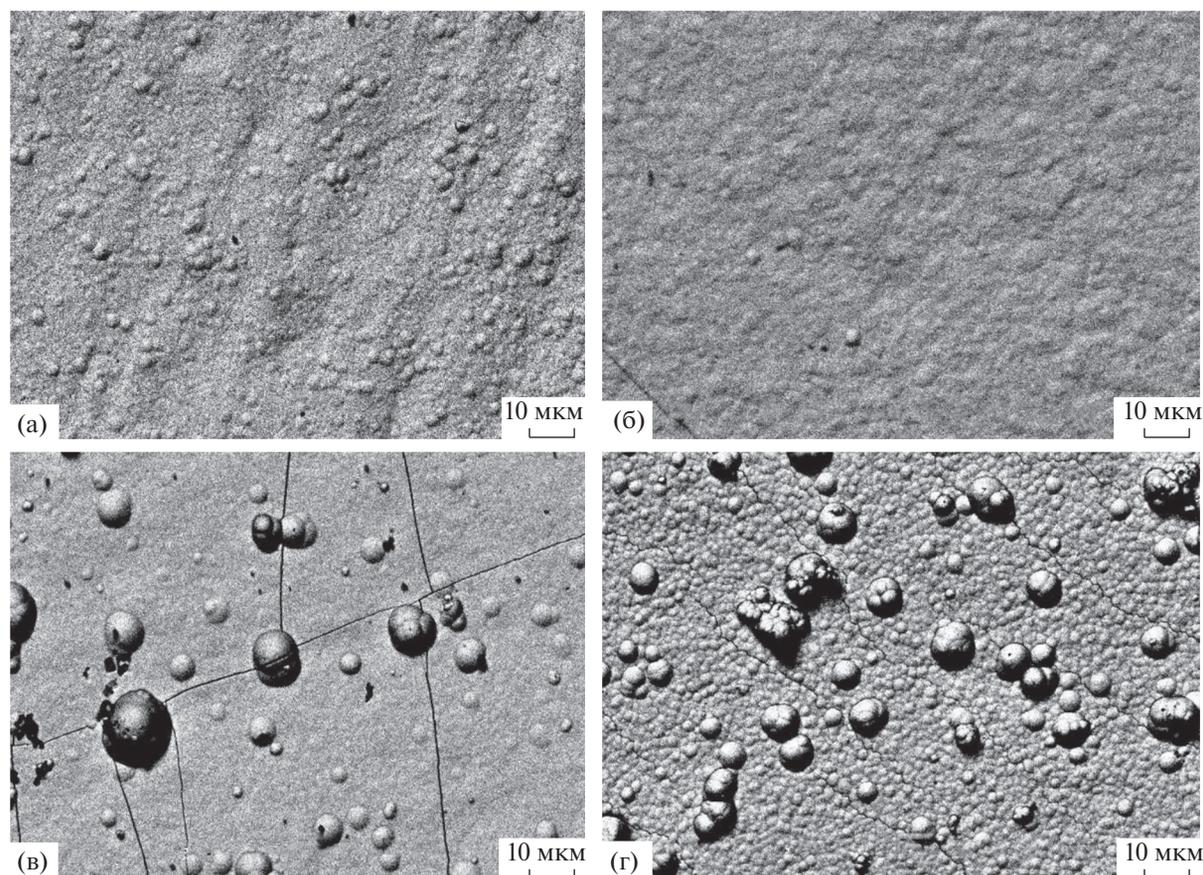


Рис. 6. СЭМ-изображения сформированных покрытий: (а) Sn–Ni; (б) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (2 г/дм³); (в) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (4 г/дм³); (г) Sn–Ni–SiO₂/TiO₂ (6 г/дм³).

При увеличении концентрации вводимого в электролит композита, повышается микротвердость и шероховатость покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что повышение температуры электролита уменьшает поляризуемость и смещает поляризационные кривые осаждения сплава олово–никель в электроположительную сторону. При увеличении содержания композита SiO₂/TiO₂ в электролите происходит сдвиг поляризационных кривых в область положительных потенциалов. Энергия активации катодного процесса достигает 120 кДж/моль при потенциале –0.3 В. Показано, что микротвердость и микрошероховатость покрытий возрастает с увеличением концентрации композита SiO₂/TiO₂ в электролите. Установлено, что оптимальной концентрацией композита SiO₂/TiO₂ в электролите является 2 г/дм³.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность центру физико-химических методов исследования БГТУ за помощь в исследовании структур образцов. Благодарим Оксану Бачко (Белорусский государственный технологический университет) за помощь в проведении электрохимических исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (ГБ 19-111 “Электрохимические композиционные покрытия с фотокаталитическими свойствами на основе сплавов олова”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murashkevich, A.N., Alisienok, O.A., Zharskiy, I.M. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния. *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 6. С. 830. [Murashkevich, A.N., Alisienok, O.A., and Zharskii, I.M., Physicochemical and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide deposited on silicon dioxide microspheres, *Kinet. Catal.*, 2011, vol. 52, № 6. p. 830.] <https://doi.org/10.1134/S0023158411060140>
- Fatimah, I., Prakoso, N.I., Sahroni, I., Musawwa, M.M., Sim, Y.L., Kooli, F., and Muraza, O., Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves, *Heliyon*, 2019, vol. 5, iss. 11, p. e02766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
- Parrino, Fr. and Palmisano, L., *Titanium dioxide (TiO₂) and its applications*, Elsevier: Metal Oxides, 2021. 705 p.
- Zhonghou, Xu, Chuanyong, J., Fasheng, Li, and Xiaoguang, M., Mechanisms of photocatalytic degradation of monomethylarsonic and dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide environ, *Sci. Technol.*, 2008, vol. 42, no. 7, p. 2349.
- Narewadikar, N.A., Suryavanshi, R.D., and Rajpure, K.Y., Enhanced photoelectrocatalytic degradation activity of titanium dioxide photoelectrode: effect of film thickness, *Colloid J.*, 2021, vol. 83, p. 107. <https://doi.org/10.1134/s1061933x21010099>
- Natarajan, K., Singh, P., Bajaj, H.C., and Tayade, R.J., Facile synthesis of TiO₂/ZnFe₂O₄ nanocomposite by sol-gel auto combustion method for superior visible light photocatalytic efficiency, *Korean J. Chem. Eng.*, 2016, vol. 33, no. 6, p. 1788. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0051-4>
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H., and Li, C., Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 19, p. 9987. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>
- Wilhelm, P., Stephan, D., and Zetsch, C., Titania coated silica nano-spheres as catalyst in the photodegradation of hydrocarbons, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 2006, p. 147. https://doi.org/10.1007/3-540-32702-9_23
- Kalele, S., Dey, R., Hebalkar, N., Urban, J., Gosavi, S.W., and Kulkarni, S.K., Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles, *Pramana*, 2005, vol. 65, no. 5, p. 787. <https://doi.org/10.1007/bf02704076>
- Murashkevich, A.N., Лавицкая, А.С., Алисиенок, О.А., Жарский, И.М. Синтез и свойства мезопористого композита на основе TiO₂ и SiO₂. *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. С. 1223. [Murashkevich, A.N., Lavitskaya, A.S., Alisienok, O.A., and Zharskii, I.M., Fabrication and properties of SiO₂/TiO₂ composites. *Inorg. Mater.*, 2009, vol. 45, p. 1146.] <https://doi.org/10.1134/S0020168509100124>
- Пянко, А.В., Макарова, И.В., Харитонов, Д.С., Макеева, И.С., Сергиевич, Д.С., Черник, А.А. Физико-химические и биоцидные свойства покрытий никель—олово и никель—олово—диоксид титана. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. № 1. С. 86. [Pyanko, A.V., Makarova, I.V., Kharitonov, D.S., Makeeva, I.S., Sergievich, D.S., and Chernik, A.A., Physicochemical and Biocidal Properties of Nickel—Tin and Nickel—Tin—Titania Coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, vol. 57, p. 88.] <https://doi.org/10.1134/S2070205121010160>
- Benea, L. and Celis, J.P., Effect of nano-TiC dispersed particles and electro-codeposition parameters on morphology and structure of hybrid Ni/TiC nanocomposite layers, *Materials (Basel)*, 2016, vol. 6, no. 9(4), p. 269. <https://doi.org/10.3390/ma9040269>
- Mozhgan, S., Mahdi M., and Seyed, M.E., Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni—TiO₂/TMPSi nanocomposite coating, *Colloids Surf., A*, 2019, vol. 573, p. 196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.024>
- Антихович, И.В., Черник, А.А., Жарский, И.М. Электрохимическое осаждение никеля из ацетатно-хлоридного электролита в присутствии ацетата аммония. *Вестник БГУ*. 2014. № 1(2). С. 15. [Antikhovich, I.V., Chernik, A.A., and Zharskiy, I.M., Electrochemical deposition of nickel from acetate—chloride electrolyte in the presence of ammonium acetate, *Vestnik BSU* (in Russian), 2014, no. 1(2), p. 15.]
- Балакай, В.И., Арзуманова, А.В., Мурзенко, К.В., Бырылов, И.Ф., Кукоз, В.Ф. Исследование свойств никелевых покрытий, осажденных из хлоридного электролита. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2009. Т. 17. № 4. С. 32. [Balakay, V.I., Arzumanova, A.V., Murzenko, K.V., Byrylov, I.F., and Kukoz, V.F., Characteristics of nickel coatings deposited from chloride bath, *Electroplating and surface treatment* (in Russian), 2009, vol. 17, no. 4, p. 32.]
- Mozhgan, S., Mahdi, M., Seyed, M.E., and Mohammad, A., The role of TiO₂ nanoparticles on the topography and hydrophobicity of electrodeposited Ni—TiO₂ composite coating, *Surf. Topogr.: Metrol. Prop.*, 2020, vol. 8, no. 2, p. 025008.
- Рогожин, В.В., Спасская, М.М., Ананьева, Е.Ю., Яровая Е.И., Абрамов А.М. Использование борсодержащих веществ для получения функциональных покрытий никель—бор различного назначения. *Вестник ННГУ*. 2012. № 4(1). С. 140. [Rogozhin, V.V., Spasskaya, M.M., Ananyeva, E.Yu., Yarovaya E.I., and Abramov A.M., Use of boron-containing substances for obtaining functional nickel-boron coatings for various purposes, *Vestnik NNGU* (in Russian), 2012, no. 4(1), p. 140.]
- Ehrlich, A., Kucenic, M., and Belsito, D.V., Role of body piercing in the induction of metal allergies, *Am. J. Contact Dermat.*, 2001, vol. 12, no. 3, p. 151. <https://doi.org/10.1097/01634989-200109000-00004>
- Beck, U., Reiners, G., Urban, I., Jehn, H.A., Kopacz, U., and Schack, H., Decorative hard coatings: new layer systems without allergy risk, *Surf. Coatings Technol.*, 1993, vol. 61, p. 215. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90228-G](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90228-G)
- Cronin, E., *Contact Dermatitis*. Churchill-Livingstone: London, 1980. 731 p.

21. Косицын, С.В. *Сплавы и покрытия на основе моноалюминиды никеля*, Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 377 с.
22. Бирюкова, Н.М., Липай, М.С., Соколов, В.Г. Исследование сплавов на основе никеля, применяемых в электронном приборостроении, *Технические науки: проблемы и перспективы: материалы I Международн. Науч. Конф.*, Санкт-Петербург: Реноме, 2011. С. 89. [Birukova, N.M., Lipai, M.S., and Sokolov, V.G. Investigation of nickel-based alloys used in electronic instrumentation, *Technical sciences: problems and prospects: Mater. of the first international conference* (in Russian), Saint Petersburg: Renome. 2011. p. 89.]
23. Jeong, S.E., Jung, S.B., and Yoon, J.W., Fast formation of Ni–Sn intermetallic joints using Ni–Sn paste for high-temperature bonding applications. *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, 2020, vol. 31, p. 15048.
24. Рощин, В.М., Петухов, И.Н., Гак, А.С., Михайлова, М.С., Федоров, В.А. Термоциклические исследования электрохимически осажденных сплавов Sn–Ni и In–Ni. *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56(3). С. 266. [Roshchin, V.M., Petukhov, I.N., Gak, A.S., Mikhailova, M.S., and Fedorov, V.A., Thermal cycling study of electrodeposited Sn–Ni and In–Ni alloys, *Inorg. Mater.*, 2020, vol. 56 (3). p. 254.] <https://doi.org/10.1134/S0020168520030176>
25. Пянко, А.В., Макарова, И.В., Харитонов, Д.С., Алисиенок, О.А., Черник, А.А., Макеева, И.С. Композиционное покрытие олово–никель–диоксид титана. *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55(6). С. 609. [Pyanko, A.V., Makarova, I.V., Kharitonov, D.S., Alisienok, O.A., Chernik, A.A., and Makeeva, I.S., Tin–nickel–titania composite coatings, *Inorg. Mater.*, 2019. vol. 55. № 6. p. 568.]
26. Kuznetsov, B.V., Vorobyova, T.N., and Glibin, V.P., A comparative study of tin–nickel alloys obtained by electroplating and casting, *Metal Finishing*, 2013, vol. 111, p. 38.
27. Мурашкевич, А.Н., Лавицкая, А.С., Алисиенок, О.А., Жарский, И.М. Синтез и свойства мезопористого композита на основе TiO₂ и SiO₂. *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45(10). С. 1. [Murashkevich, A.N., Lavitskaya, A.S., Alisienok, O.A., and Zharskii, I.M., Fabrication and properties of SiO₂/TiO₂ composites, *Inorg. Mater.*, 2009. vol. 45(10). p. 1146.]
28. Мурашкевич, А.Н., Алисиенок, О.А., Жарский, И.М. Получение и исследование гидрозолей диоксида титана. *Свиридовские чтения*. 2009. № 5. С. 161. [Murashkevich, A.N., Alisienok, O.A., and Zharsky, I.M., Obtaining and research of titanium dioxide hydrosols. *Sviridov readings* (in Russian), 2009, no. 5, p. 161.]
29. Rosolymou, E., Spanou, S., Zanella, C., Tsoukleris, D.S., Köhler, S., Leisner, P. and Pavlatou, E.A., Electrodeposition of photocatalytic Sn–Ni matrix composite coatings embedded with doped TiO₂ particles, *Coatings*, 2020, vol. 10, p. 775. <https://doi.org/10.3390/coatings10080775>

УДК 544.354.2

ПОГРЕШНОСТЬ ПРИБЛИЖЕННЫХ РАСЧЕТОВ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ СЛАБЫХ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2022 г. А. В. Гребенник^{а, *}, О. А. Райтман^{а, б, **}^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: physchem@muctr.ru

**e-mail: rightman@muctr.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Выполнен анализ погрешности расчета степени диссоциации слабых бинарных электролитов по приближенной формуле $\alpha = \sqrt{K_c/c}$ и по закону разведения Оствальда. Даны выражения для относительной ошибки и пределы применимости названных приближений, в том числе при необходимости учета собственной диссоциации растворителя.

Ключевые слова: закон разведения Оствальда, константа диссоциации, бинарный электролит

DOI: 10.31857/S0424857022040065

ВВЕДЕНИЕ

При анализе процессов в растворах слабых электролитов существенной является информация о равновесных концентрациях ионов, которые связаны с равновесной степенью диссоциации электролита. Расчет равновесных концентраций ионов в растворах слабых электролитов выполняется на основе материального и электрического балансов и выражения для константы диссоциации по закону действующих масс. Задачи такого рода являются типовыми во всех вузовских курсах общей и физической химии. Чаще всего они рассматриваются на примерах слабых бинарных электролитов валентного типа 1-1 и решаются на основе допущения о том, что степень диссоциации слабого электролита априори мала.

Для решения подобных задач применительно к разбавленным растворам слабого электролита без добавок сильных электролитов используют практическую константу диссоциации K_c , выражаемую через равновесные концентрации (моль/дм³) сольватированных ионов (c_+ , c_-) и нераспавшихся молекул электролита АВ (c_{AB}):

$$K_c = \frac{c_+c_-}{c_{AB}}. \quad (1)$$

Если равновесные концентрации ионов (c_+ , c_-) при диссоциации электролита существенно выше концентраций ионов при собственной диссоциации растворителя, последние можно не учиты-

вать в электрическом балансе раствора: $c_+ = c_-$. В соответствии с материальным и электрическим балансами диссоциации бинарного электролита АВ концентрации ионов c_+ , c_- и нераспавшихся молекул c_{AB} связаны с начальной концентрацией электролита c и его степенью диссоциации α :

$$c_+ = c_- = \alpha c, \quad c_{AB} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c.$$

Подставляя эти выражения в (1), получаем уравнение, называемое законом разведения Оствальда:

$$K_c = \frac{\alpha c \alpha c}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (2)$$

В курсах общей и физической химии всегда демонстрируется типовая задача расчета степени диссоциации α слабого электролита в водном растворе с концентрацией c . При этом без подробного анализа ошибки в выражении (2) обычно рекомендуют пренебречь α в знаменателе (см., например, [1, с. 292], а также [2, с. 410] и [3, с. 8]) и решать упрощенное уравнение относительно α :

$$K_c = \alpha^2 c, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}}. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3) степень диссоциации электролита при уменьшении концентрации неограниченно возрастает и формально может превысить 1, что в реальности, конечно, невозможно.

Точное решение (2) относительно α есть положительный корень квадратного уравнения

$$\alpha^2 c + \alpha K_c - K_c = 0,$$

который можно найти по общеизвестной формуле [4]:

$$\alpha = \frac{-K_c + \sqrt{K_c^2 + 4cK_c}}{2c}. \quad (4)$$

В соответствии с уравнением (4) степень диссоциации слабых бинарных электролитов с уменьшением концентрации стремится к 1. Следовательно, должно существовать ограничение применимости приближенного выражения (3) применительно к растворам малых концентраций. Однако строгие критерии применимости (3) в учебных изданиях отсутствуют. В учебнике по электрохимии [4] без подробного анализа ошибки указано, что формула (3) – она же (1.2.4) в [4, с. 21] – может применяться “при малых константах диссоциации и при не очень низких концентрациях, когда $K_c \ll 4c$ ”. Но, как будет показано ниже, практическое применение условия $K_c \ll 4c$ по тексту учебника затруднительно, поскольку неясен смысл знака “много меньше” в этом неравенстве, т.е. неясно, насколько произведение $4c$ должно численно превышать константу диссоциации для достижения приемлемой точности расчета степени диссоциации α .

С целью получения упрощенных приближенных формул выражение (4) может быть преобразовано с последующим разложением в степенной ряд. Если в (4) вынести за скобки множитель $\sqrt{K_c/c}$, то получим уравнение

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} \left(\sqrt{\frac{K_c}{4c} + 1} - \sqrt{\frac{K_c}{4c}} \right).$$

Умножая и деля записанную в скобках разность радикалов на сумму тех же радикалов, приходим к выражению

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{K_c}{c}}}{\sqrt{\frac{K_c}{4c} + 1} + \sqrt{\frac{K_c}{4c}}}, \quad (5)$$

в котором первое слагаемое в знаменателе разложим в степенной ряд Маклорена относительно $\frac{K_c}{4c}$:

$$\sqrt{\frac{K_c}{4c} + 1} \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{K_c}{4c} - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{K_c}{4c}\right)^2 + \dots$$

Подстановка этого разложения в знаменатель (5) приводит к приближенному равенству

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}} \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{K_c}{4c} + \frac{1}{2} \cdot \frac{K_c}{4c} - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{K_c}{4c}\right)^2} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет пояснить смысл упомянутого выше условия $K_c \ll 4c$ из [4, с. 21], при котором справедливо уравнение (3). Видно, что это условие по существу является предельным, и знак “много меньше” без дополнительных уточнений надо понимать как “бесконечно меньше”. Если $4c \gg K_c$, то значение $K_c/(4c)$ мало, с увеличением концентрации c оно стремится к нулю. При этом выражение в квадратных скобках в (6) стремится к единице и в пределе (6) переходит в уравнение (3).

В данной работе поставлена задача анализа погрешности выражения (3) и точного решения (2) – уравнения (4), а также выяснения пределов их применимости, в том числе с учетом влияния ион-ионного взаимодействия и диссоциации молекул растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Слабый бинарный электролит в разбавленном растворе

Простейший случай применения уравнения (2) соответствует ситуации, когда единственным источником ионов в разбавленном растворе является слабый бинарный электролит и взаимодействием между ионами можно пренебречь.

Приближенное значение степени диссоциации $\alpha_{\text{пр}}$, найденное по уравнению (3), всегда завышено по сравнению с результатом (4). Найдем относительную ошибку выражения (3) по сравнению с более точным решением (4). Обозначим ее буквой δ и выразим в долях:

$$\delta = \frac{\alpha_{\text{пр}} - \alpha}{\alpha} = \frac{\alpha_{\text{пр}}}{\alpha} - 1. \quad (7)$$

Подставим (3) и (4) в (7) и после преобразований получим выражение, однозначно определяющее искомую ошибку относительно отношения $\frac{c}{K_c}$:

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{\frac{1}{\left(\frac{c}{K_c}\right)} + 4} - \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{c}{K_c}\right)}}} - 1. \quad (8)$$

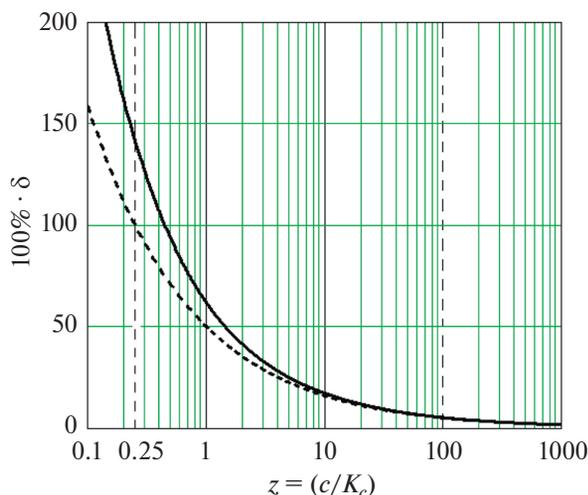


Рис. 1. Относительная ошибка ($100\% \cdot \delta$) расчета степени диссоциации по уравнению (3) как функция от $z = \frac{c}{K_c}$ в соответствии с уравнениями (8) – сплошная линия и (10) – пунктир. Вертикальными пунктирными линиями отмечены значения $z = 0.25$ и $z = 100$.

Из выражения (6) можно получить более простое приближенное уравнение, ограничившись первыми двумя членами в квадратных скобках:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}} \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{K_c}{4c}} \right]^{-1} = \frac{\sqrt{\frac{K_c}{c}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_c}{c}} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{c}{K_c}}} \quad (9)$$

Если при выводе формулы для ошибки δ в уравнение (7) мы подставим приближенное выражение степени диссоциации α по (9), то в результате получим

$$\delta_{\text{пр}} \approx \sqrt{\frac{K_c}{4c}} = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{K_c} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Результаты расчета по уравнениям (8) и (10) представлены на рис. 1, ошибка в процентах дана как функция от $z = \frac{c}{K_c}$. Данный расчет и все последующие расчеты выполнены в среде Mathcad 2000, с ее помощью построены графики на рис. 1–3.

Видно, что при $\frac{c}{K_c} < 100$ ошибка расчета степени диссоциации электролита по уравнению (3) превышает 5% и резко возрастает с уменьшением соотношения $\frac{c}{K_c}$.

Видно также, что критерий применимости уравнения (3), приведенный в [4] ($4c \gg K_c$, т.е. $\frac{c}{K_c} \gg \frac{1}{4}$), не позволяет оценить погрешность рас-

чета по (3), так как предельному значению $\frac{c}{K_c} = \frac{1}{4}$ соответствует ошибка уравнения (3), равная 141%, и большая часть диапазона значений абсциссы на рис. 1 соответствует условию $\frac{c}{K_c} > \frac{1}{4}$.

Для решения обратной задачи – нахождения соотношения $\frac{c}{K_c}$, отвечающего заданной относительной погрешности δ , уравнение (8) надо решить относительно $\frac{c}{K_c}$. Соответствующее точное выражение, получающееся в результате ряда последовательных преобразований уравнения (8), имеет следующий вид:

$$\frac{c}{K_c} = \left(\frac{1 + \delta}{1 - (1 + \delta)^2} \right)^2 \quad (11)$$

Подобное выражение можно получить и с использованием приближения (10):

$$\frac{c}{K_c} \approx \frac{1}{4\delta_{\text{пр}}^2} \quad (12)$$

Результаты расчета по уравнениям (8) и (10)–(12) приведены в табл. 1.

Проведенные расчеты показывают, что для конкретного слабого бинарного электролита погрешность приближенной формулы (3) растет с уменьшением начальной концентрации c . В качестве нижней границы применимости выражения (3) можно рекомендовать такую концентрацию c , при которой соотношение $\frac{c}{K_c}$ превышает 100. Ошибка уравнения (3) при этом будет не более 5%. К примеру, для уксусной кислоты при температуре 298 К в водном растворе ($K_c = 1.7 \times 10^{-5}$) нижняя граница применимости выражения (3) соответствует $c = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/дм³ ($c = 100K_c$). При тех же условиях для хлорноватистой (гипохлорной) кислоты HClO с константой диссоциации 3.0×10^{-8} нижний предел применимости (3) снизится до 3.0×10^{-6} моль/дм³.

Для расчета погрешности уравнения (3) можно также использовать приближенную формулу (10), которая правильно характеризует ошибку формулы (3) при не очень малых значениях отношения $\frac{c}{K_c}$. При $\frac{c}{K_c} \geq 10$ разность значений δ , полученных по (8) и по (10), не превышает 0.02 (т.е., 2%). Это хорошо заметно на рис. 1, где в указанной области сплошная и пунктирная кривые практически совпадают. Но на рис. 1 видно также, что при $\frac{c}{K_c} < 10$ расхождение точного значения δ , полу-

Таблица 1. Относительная ошибка $100\% \cdot \delta$ приближенного расчета α по уравнению (3)

$\frac{c}{K_c}$	$100\% \cdot \delta$ по (8)	$100\% \cdot \delta$ по (10)	$100\% \cdot \delta$	$\frac{c}{K_c}$ по (11)	$\frac{c}{K_c}$ по (12)
1000	1.6	1.6	1	2525	2500
500	2.2	2.2	3	286	278
100	5.1	5.0	5	105	100
50	7.3	7.1	10	27.4	25
10	17.0	15.8	50	1.44	1
1	61.8	50.0	100	0.444	0.25
0.1	245	158	200	0.141	0.0625

ченного по (8), и приближенного по (10) быстро увеличивается, при $\frac{c}{K_c} = 0.25$ разность этих значений составляет 0.41 (т.е., 41%).

Стоит заметить также, что относительная ошибка уравнения (3), приближенно представленная уравнением (10), равна половине приближенного значения степени диссоциации по (3):

$$\delta_{\text{пр}} \approx \sqrt{\frac{K_c}{4c}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{пр}}$$

Это простое соотношение легко запомнить, оно применимо при том же условии $\frac{c}{K_c} \geq 10$, что и уравнение (10). Связанное с ним приближенное уравнение (9) можно рассматривать как второе приближение степени диссоциации α , не требующее решения квадратного уравнения. Анализ погрешности показывает, что уравнение (9) применимо при $\frac{c}{K_c} \geq 1$ с относительной ошибкой не более 8% по сравнению с результатом (4).

Учет ион-ионного взаимодействия

При малых концентрациях электролита в водном растворе количество ионов невелико, ион-ионным взаимодействием можно пренебречь. В этих условиях практическая константа диссоциации K_c не зависит от концентрации электролита c и численно равна термодинамической константе диссоциации электролита K_a . С повышением исходной концентрации электролита c концентрации ионов (c_+ , c_-) в растворе возрастают. При этом может быть достигнут такой уровень концентрации ионов, при котором ион-ионным взаимодействием в растворе пренебречь уже нельзя. Вследствие этого константа диссоциации K_c начинает заметно изменяться с ростом концентрации. Максимальную концентрацию однозарядных ионов (c_+ , c_-) в водном растворе, при которой допущение $K_c \approx K_a$ не приводит к большой

ошибке, можно принять равной 0.001 моль/дм³ (при 298 К для этой концентрации ионов средний ионный коэффициент активности по теории Дебая–Хюккеля $\gamma_{\pm} = 0.96$, и ошибка расчета α при допущении $\gamma_{\pm} = 1$ составит около 4%). По этой предельной концентрации ионов можно оценить максимальную концентрацию водного раствора электролита (c_{max} , моль/дм³), при которой еще могут быть применимы выражение (4), а также приближенные формулы (3) и (9), с константой диссоциации K_c . Для концентрации ионов ($c_+ = c_-$) с подстановкой α в соответствии с (4) запишем:

$$c_+ = c_- = \alpha c_{\text{max}} = \frac{-K_c + \sqrt{K_c^2 + 4c_{\text{max}}K_c}}{2} = 0.001 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

Далее из последнего равенства получим выражение для c_{max} :

$$c_{\text{max}} = \frac{4 \times 10^{-6} + 0.004K_c}{4K_c} = \frac{1 \times 10^{-6}}{K_c} + 0.001 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \tag{13}$$

Видно, что максимальная концентрация электролита c_{max} зависит от значения константы диссоциации K_c . Результаты расчетов c_{max} по уравнению (13) для бинарных электролитов в зависимости от константы диссоциации K_c приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 можно отметить, что при 298 К для водных растворов бинарных электролитов с константами диссоциации ниже 1×10^{-4} хорошим приближением для верхнего предела применимости уравнения (4) будет выражение

$$c_{\text{max}} = \frac{1 \times 10^{-6}}{K_c}$$

Таблица 2. Верхний предел применимости (4) в зависимости от значения K_c (водные растворы, 298 К)

K_c	c_{\max} , моль/дм ³	K_c	c_{\max} , моль/дм ³
5×10^{-7}	2	5×10^{-5}	0.021
1×10^{-6}	1	1×10^{-4}	0.011
5×10^{-6}	0.201	5×10^{-4}	0.003
1×10^{-5}	0.101	1×10^{-3}	0.002

Для описания диссоциации слабых бинарных электролитов при концентрациях, больших c_{\max} , или в присутствии избытка сильного фонового электролита, ионные компоненты которого отличаются от ионов слабого электролита, используют термодинамическую константу диссоциации электролита K_a :

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{AB}} = \frac{\gamma_+ \gamma_- c_+ c_-}{\gamma_{AB} c_{AB}} = K_\gamma \frac{c_+ c_-}{c_{AB}} = K_\gamma \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

В этих случаях задача расчета степени диссоциации также может быть сведена к приближенному решению уравнения вида (2), если для электролита известно значение K_a , а также если есть возможность оценить значение K_γ и считать его постоянным:

$$\frac{K_a}{K_\gamma} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Постоянство значения K_γ для слабого электролита достигается в присутствии большого избытка сильного фонового электролита (метод постоянной ионной среды). При этом в уравнениях (3), (4) и (9) вместо K_c следует использовать отношение $\frac{K_a}{K_\gamma} = \text{const}$, ограничение применимости данных уравнений при концентрациях, больших c_{\max} , при этом снимается (но сохраняются нижние пределы применимости (3) и (9), указанные выше).



$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = c_{\text{H}^+} \frac{\alpha c}{c - \alpha c} = c_{\text{H}^+} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$



$$K_W = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$$

Выражение баланса электрических зарядов в растворе включает концентрации ионов всех видов:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-} = c_{\text{A}^-} + \frac{K_W}{c_{\text{H}^+}} = \alpha c + \frac{K_W}{c_{\text{H}^+}}$$

Используя выражение (13), можно найти значение константы диссоциации K_c , при котором концентрационная область применения уравнения (3) стягивается в точку. Это значение легко получить из сочетания условий $c \leq c_{\max}$ и $c \geq 100K_c$, которое дает единственную точку при $c_{\max} = 100K_c$:

$$\frac{1 \times 10^{-6}}{K_c} + 0.001 = 100K_c,$$

откуда наибольшее значение K_c , при котором возможно применение (3) для бинарных электролитов при 298 К в водных растворах, $1.051 \times 10^{-4} \approx 1 \times 10^{-4}$. Для бинарных электролитов, константы диссоциации K_c которых больше указанного значения, использование уравнений (3), (4), (9) при концентрациях, больших c_{\max} , предполагает замену K_c отношением K_a/K_γ .

Учет диссоциации растворителя

Выражения (2), (4), а также их приближения (3), (6) и (9), имеют ограничения применимости для разбавленных растворов слабых кислот или оснований в условиях, когда концентрации ионов, полученных при диссоциации растворенного электролита, соизмеримы с концентрациями ионов при собственной диссоциации чистого растворителя. В учебной литературе эти ограничения и возможности уточнения расчета в большинстве случаев не рассмотрены. В частности, в учебном пособии [5], целиком посвященном анализу ионных равновесий в растворах, указано лишь, что в сильно разбавленных водных растворах кислот и оснований уравнение (4) может приводить к некорректным значениям pH, но описание уточненного расчета отсутствует.

Рассмотрим расчет концентраций ионов в разбавленном водном растворе слабой одноосновной кислоты HA с учетом собственной диссоциации воды. В данном случае в растворе имеют место равновесия

Подставляя c_{H^+} в соответствии с выражением

$$c_{\text{H}^+} = K_c \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

после несложных преобразований получим уравнение, которое можно назвать расширенным за-

коном разведения Оствальда, учитывающим диссоциацию растворителя:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} + \frac{K_W}{K_c} \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}. \quad (14)$$

В случаях, когда концентрация c_{H^+} , предполагаемая по значению степени диссоциации α из (4), оказывается меньше наблюдаемой при собственной диссоциации воды ($\sqrt{K_W}$), именно диссоциация воды создает буферное равновесие, поддерживающее c_{H^+} на более высоком уровне. В этих условиях в уравнении (14) преобладает второе слагаемое. При бесконечном разведении раствора первое слагаемое в (14) стремится к нулю, а по значению второго слагаемого можно найти предельную степень диссоциации электролита α_∞ :

$$K_c = \frac{K_W}{K_c} \frac{\alpha_\infty^2}{(1 - \alpha_\infty)^2}, \quad \frac{\alpha_\infty}{1 - \alpha_\infty} = \frac{K_c}{\sqrt{K_W}}, \quad (15)$$

$$\alpha_\infty = \frac{1}{\frac{\sqrt{K_W}}{K_c} + 1}. \quad (16)$$

Уравнение (14) может быть получено и для слабого бинарного основания.

Для аналитического решения уравнение (14) можно свести к кубическому относительно α .

Введем обозначения: $z = \frac{c}{K_c}$, $y = \frac{\sqrt{K_W}}{K_c}$ и разделим почленно (14) на K_c :

$$1 = \frac{\alpha^2 z}{1 - \alpha} + \frac{\alpha^2 y^2}{(1 - \alpha)^2}. \quad (17)$$

Полученное уравнение (17) несложно преобразуется в кубическое:

$$\alpha^3 + r\alpha^2 + s\alpha + t = 0, \quad (18)$$

где

$$r = (1 - z - y^2)/z, \quad s = -2/z, \quad t = 1/z.$$

Уравнение (18) в данном случае имеет три различных действительных корня, методы расчета которых известны. Первый его корень всегда больше единицы, второй – всегда меньше нуля. Третий корень имеет значения в интервале $(0, \alpha_\infty)$, и, следовательно, только он имеет физический смысл. Для упрощения вида математических выражений расчет корня α кубического уравнения (18) целесообразно разделить на несколько шагов.

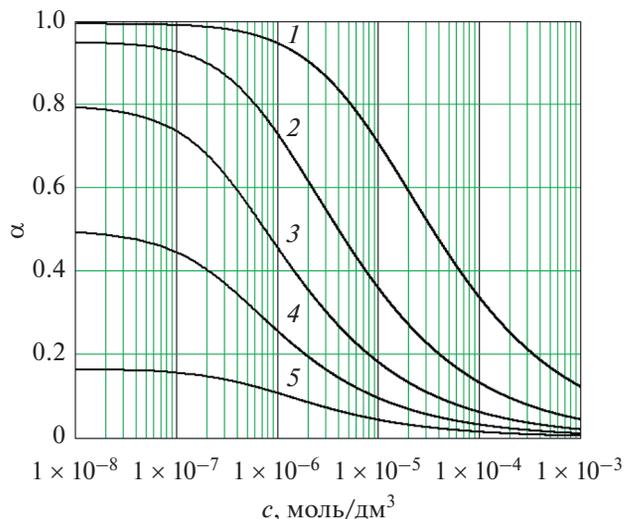


Рис. 2. Зависимость равновесной степени диссоциации слабых одноосновных кислот от концентрации при 298 К, рассчитано по (19). Варианты значений K_c : (1) $K_c = 1.7 \times 10^{-5}$, $\alpha_\infty = 0.994$ (CH_3COOH); (2) $K_c = 2.0 \times 10^{-6}$, $\alpha_\infty = 0.952$; (3) $K_c = 4.0 \times 10^{-7}$, $\alpha_\infty = 0.800$; (4) $K_c = 1.0 \times 10^{-7}$, $\alpha_\infty = 0.500$; (5) $K_c = 2.0 \times 10^{-8}$, $\alpha_\infty = 0.167$.

Введем дополнительные обозначения:

$$p = \frac{3s - r^2}{3}, \quad q = \frac{2r^3}{27} - \frac{rs}{3} + t, \quad \rho = \sqrt{-\frac{p^3}{27}},$$

$$\varphi = \arccos\left(-\frac{q}{2\rho}\right).$$

Выполнив расчеты p , q , ρ , φ (определяется в радианах), можем вычислить интересующий нас корень кубического уравнения:

$$\alpha = \left[2\sqrt[3]{\rho} \cos\left(\frac{\varphi + 4\pi}{3}\right) - \frac{r}{3} \right]. \quad (19)$$

Результаты расчета по уравнению (19) степени диссоциации α для слабых одноосновных кислот с различными значениями K_c в водных растворах в зависимости от концентрации при температуре 298 К представлены на рис. 2.

Относительная ошибка расчета степени диссоциации α_4 по уравнению (4) по сравнению с результатом α_{19} наиболее точного выражения (19) возрастает с уменьшением концентрации раствора (рис. 3).

Наибольшая относительная ошибка значения α_4 по сравнению с α_{19} будет наблюдаться при бесконечном разведении и составит

$$\left(\frac{1}{\alpha_\infty} - 1 \right) \times 100\% = \frac{\sqrt{K_W}}{K_c} \times 100\%.$$

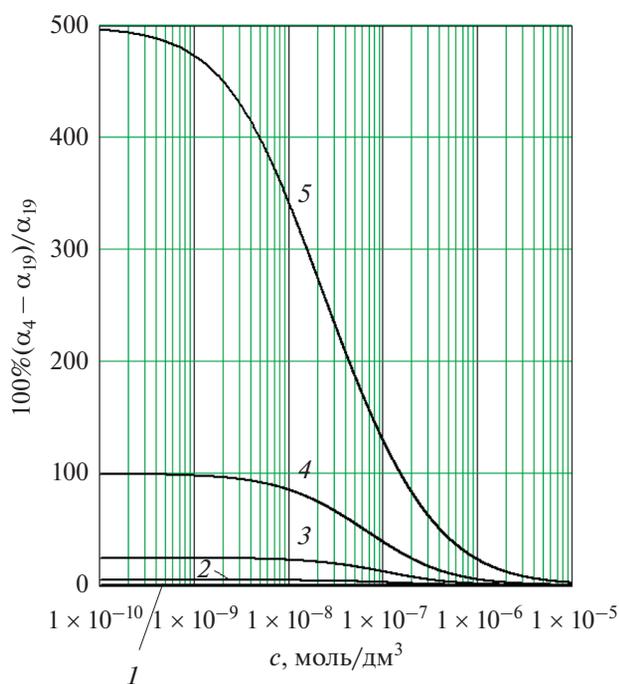


Рис. 3. Относительная погрешность (%) расчета степени диссоциации α_4 по уравнению (4) по сравнению с результатом α_{19} выражения (19) для слабых одноосновных кислот в водных растворах при 298 К:

- (1) $K_c = 1.7 \times 10^{-5}$, $\alpha_\infty = 0.994$ (CH_3COOH);
 (2) $K_c = 2.0 \times 10^{-6}$, $\alpha_\infty = 0.952$; (3) $K_c = 4.0 \times 10^{-7}$,
 $\alpha_\infty = 0.800$; (4) $K_c = 1.0 \times 10^{-7}$, $\alpha_\infty = 0.500$;
 (5) $K_c = 2.0 \times 10^{-8}$, $\alpha_\infty = 0.167$.

К примеру, для уксусной кислоты при 298 К в водном растворе $\alpha_\infty = 0.994$ и во всем интервале концентраций ошибка уравнения (4) не превышает 1% (линия 1 на рис. 3). При концентрации кислоты 0.01 М первое слагаемое в уравнении (14) составляет 99.5%, второе слагаемое – только 0.5%, ошибка уравнения (4) около 0.3%.

При тех же условиях для хлорноватистой (гипохлорной) кислоты HClO с константой диссоциации 3.0×10^{-8} предельная степень диссоциации составит 0.23, ошибка уравнения (4) достигает 5% при концентрации 3.4×10^{-6} моль/дм³. При этой концентрации степень диссоциации, рассчитанная по уравнению (19), равна 0.085 (8.5%), первое слагаемое в (14) составляет 90%, а второе слагаемое – около 10%. При концентрациях раствора HClO , больших указанной, для расчета степени диссоциации можно применять как уравнение (4), так и уравнение (3), поскольку в этом случае $c > 100K_c$.

Погрешность уравнения (4) в области разбавленных растворов не превысит 1% для слабых кислот или оснований, константа диссоциации которых $K_c \geq 100\sqrt{K_W}$. При 298 К это условие соответствует $K_c \geq 1 \times 10^{-5}$.

Погрешность уравнения (4) будет не более 5% для слабых кислот или оснований с константой диссоциации $K_c \geq 20\sqrt{K_W}$. При 298 К это условие дает $K_c \geq 2 \times 10^{-6}$. Электролит, для которого $K_c = 2 \times 10^{-6}$, представляют линии 2 на рис. 2 и на рис. 3.

Для слабой кислоты, у которой в данных условиях $K_c = 1 \times 10^{-6}$, ошибка расчета по уравнению (4) более 5% наблюдается при концентрациях, меньших 1.2×10^{-7} моль/дм³, при бесконечном разведении эта ошибка составит 10%.

Если при тех же условиях $K_c = 1 \times 10^{-7}$, т.е. $K_c = \sqrt{K_W}$ (линии 4 на рис. 2 и на рис. 3), предельная степень диссоциации при бесконечном разведении $\alpha_\infty = 0.5$, и 5-процентная ошибка уравнения (4) достигается уже при концентрации 1.2×10^{-6} моль/дм³, а предельная ошибка при бесконечном разведении составляет 100%.

Для слабой кислоты с константой диссоциации 6×10^{-10} (HCN) в работе [6] уравнение (4) считается в принципе не применимым. Ошибка расчета степени диссоциации по (4) по сравнению с (19) более 5% в этом случае наблюдается при концентрациях, меньших 1.6×10^{-4} моль/дм³. При концентрациях, больших указанной, отношение c/K_c значительно более 100, и вместо (4) можно использовать уравнение (3).

Для слабой кислоты или слабого основания в водном растворе с помощью уравнения (19) можно найти нижний предел концентрации (c_{\min} , моль/дм³) при 298 К, при котором ошибка уравнения (4) по сравнению с (19) достигает 5% (табл. 3). Логарифм c_{\min} линейно зависит от логарифма константы диссоциации, уравнение этой зависимости для электролитов с константой диссоциации $K_c < 2 \times 10^{-6}$ найдено в виде

$$\lg c_{\min} = -12.6 - 0.954 \lg K_c.$$

Ограничения применимости уравнения (2) в области малых концентраций могут объяснить дополнительную ошибку при определении предельной электропроводности растворов слабых кислот или оснований по методу Брея–Крауса (примеры использования данного метода в учебной лаборатории приведены в [7]).

Таблица 3. Нижний предел c_{\min} применимости (4) для слабых бинарных кислот или оснований в зависимости от значения K_c (водные растворы, 298 К)

K_c	c_{\min} , моль/дм ³	c/K_c	K_c	c_{\min} , моль/дм ³	c/K_c
1×10^{-6}	1.2×10^{-7}	0.123	5×10^{-8}	2.1×10^{-6}	42.0
8×10^{-7}	1.7×10^{-7}	0.207	2×10^{-8}	5.1×10^{-6}	253
5×10^{-7}	2.7×10^{-7}	0.540	1×10^{-8}	1.0×10^{-5}	996
2×10^{-7}	6.0×10^{-7}	3.01	5×10^{-9}	2.0×10^{-5}	3960
1×10^{-7}	1.1×10^{-6}	11.1	6×10^{-10}	1.6×10^{-4}	2.73×10^5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сформулированы критерии применимости уравнений (3) и (4), полученных по закону разведения Оствальда (2) для расчета степени диссоциации слабых бинарных электролитов в разбавленных растворах. Получено выражение второго приближения для степени диссоциации слабых бинарных электролитов (9), применимое при $\frac{c}{K_c} \geq 1$. Для слабых кислот и оснований рассмотрены выражение расширенного закона разведения Оствальда (14) с учетом собственной диссоциации растворителя и его точное решение (19) относительно степени диссоциации электролита.

1. Получено выражение (8) для относительной ошибки приближенного расчета степени диссоциации электролита по уравнению (3) по сравнению с (4). Уравнение (3) является приближением уравнения (4) с ошибкой не более 5.1% при условии $\frac{c}{K_c} > 100$ или $c > 100K_c$. В области концентраций $c < 100K_c$ ошибка приближенного расчета степени диссоциации по уравнению (3) будет больше 5% и быстро увеличивается с уменьшением концентрации электролита.

2. Для расчета погрешности уравнения (3) возможно использование приближенной формулы (10), которая правильно характеризует ошибку формулы (3) при не очень малых значениях отношения $\frac{c}{K_c}$. При $\frac{c}{K_c} \geq 10$ разность значений, полученных по (8) и (10), не превышает 0.02 (т.е., 2%).

3. Для практических расчетов удобно простое следствие уравнения (10): относительная ошибка уравнения (3) равна половине приближенного значения степени диссоциации по (3). Связанное с ним уравнение (9) можно рассматривать как второе приближение для степени диссоциации слабых бинарных электролитов, которое применимо при $\frac{c}{K_c} \geq 1$ с ошибкой, не превышающей 8% по сравнению с результатом (4).

4. Для водных растворов слабых бинарных электролитов при температуре 298 К верхний предел области концентраций (c_{\max} , моль/дм³), в которой могут быть применимы уравнения (3), (4) и (9) в приближении $K_c = \text{const}$, определяется выражением (13). При $K_c < 1 \times 10^{-4}$ значение c_{\max} с достаточной точностью равно $1 \times 10^{-6}/K_c$. При концентрациях, больших c_{\max} , использование уравнений (3), (4) и (9) возможно после замены K_c отношением K_a/K_γ с учетом ограничений применимости (3), (9) и зависимости K_γ от концентрации. В присутствии избытка сильного фонового электролита $K_\gamma = \text{const}$ и, следовательно, $K_a/K_\gamma = \text{const}$.

5. Для слабых кислот или слабых оснований применимость уравнения (4), а также его приближений (3), (6), (9), в области разбавленных растворов ограничена необходимостью учета собственной диссоциации растворителя. В случае водных растворов учет диссоциации воды – расчет по уравнению (19) – необходим для бинарных электролитов с константой диссоциации $K_c < 20\sqrt{K_w}$ (что соответствует $K_c < 2 \times 10^{-6}$ при 298 К). Максимальная ошибка значения степени диссоциации, найденного по уравнению (4), по сравнению с результатом более точного расчета по (19) наблюдается при бесконечном разведении, при $K_c = 20\sqrt{K_w}$ она составляет 5%.

6. Для слабых кислот или слабых оснований с константой диссоциации $K_c < 20\sqrt{K_w}$ в водных растворах интервал применимости уравнения (4) ограничен нижним пределом концентрации (c_{\min} , моль/дм³), при котором ошибка (4) по сравнению с (19) достигает 5%. Логарифм c_{\min} в зависимости от логарифма константы диссоциации при 298 К с достаточной точностью описывается уравнением

$$\lg c_{\min} = -12.6 - 0.954 \lg K_c.$$

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов, И.В., Каретников, Г.С. *Сборник примеров и задач по физической химии*. М.: Высшая школа, 1991.
2. Вишняков, А.В., Кизим, Н.Ф. *Физическая химия. Учебник для вузов*. М.: Химия, 2012.
3. Под ред. Краснова, К.С. *Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов*. М.: Высшая школа, 1995.
4. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия. Учеб. пособие, 3-е изд., испр.* Санкт-Петербург: Лань, 2021.
5. Нарышкин, Д.Г., Осина, М.А., Очков, В.Ф. *Равновесия в растворах электролитов. Расчеты с Mathcad: Учеб. пособие*. Санкт-Петербург: Лань, 2021.
6. Michalowska-Kaczmarczyk, A. and Michalowski, T., Ostwald's dilution law challenge, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, vol. 406, p. 2741.
7. Martinez, L., Measuring the conductivity of very dilute electrolyte solutions, drop by drop, *Quim. Nova*, 2018, vol. 41, no. 7, p. 814.