

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 58, номер 11, 2022

---

---

## Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021). Часть 4

Водорастворимый фталоцианин с ионогенными группами как молекулярная матрица для электрополимеризации 3,4-этилендиоксифена

*О. Л. Грибкова, В. А. Кабанова, А. В. Ягодин, А. А. Аверин, А. А. Некрасов* 711

Эффекты специфического взаимодействия (In–Ga)-электрода с молекулами 1-пропанола в плотной части двойного электрического слоя

*В. В. Емец* 723

О роли диоксида хлора в процессе электровосстановления хлоратов при низких рН

*Д. В. Конев, О. А. Гончарова, Ю. В. Толмачев, М. А. Воротынцева* 734

Новый электрохимически активный и стабильный электрод на основе молибдата празеодима для симметричных ТОТЭ

*Н. В. Лысков, А. И. Котова, Д. И. Петухов, С. Я. Истомин, Г. Н. Мазо* 746

К вопросу об электрохимической активности редокс-пары  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  в полианионных катодных материалах различных структурных типов

*О. А. Дрожжин, А. М. Алексеева, О. А. Тябликов, А. П. Маренко, Е. В. Антипов* 756

Алгоритм теоретической оценки электрохимической устойчивости электролитов литий-ионных аккумуляторов на примере  $LiBF_4$  в смеси ЭК/ДМК

*С. С. Борисевич, Е. Ю. Евщик, М. Г. Ильина, Э. М. Хамитов, Т. И. Мельникова, Р. Ю. Рубцов, О. В. Бушкова, Ю. А. Добровольский* 766

Электрохимические свойства катионных комплексов молекулярных контейнеров ряда кукурбитурилов

*Е. В. Стенина, Л. Н. Свиридова* 779

---

## Регулярные статьи

Транспортные свойства сложного оксида  $Ba_2InAlO_5$

*И. В. Алябышева, Н. А. Кочетова, Е. С. Матвеев, Д. В. Корона, Н. Г. Молчанова, И. Е. Анимица* 793

Моделирование медиаторно-каталитического процесса внутри проточной редокс-батареи

*М. А. Воротынцев, П. А. Задер* 802

---

---



УДК 543.424.2

## ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ФТАЛОЦИАНИН С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ КАК МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА<sup>1</sup>

© 2022 г. О. Л. Грибкова<sup>a</sup>, \*, В. А. Кабанова<sup>a</sup>, А. В. Ягодин<sup>a</sup>, А. А. Аверин<sup>a</sup>, А. А. Некрасов<sup>a</sup>, \*\*<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: oxgribkova@gmail.com

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

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Исследована электрохимическая полимеризация 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в присутствии водорастворимой натриевой соли окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианината цинка, содержащей 16 ионогенных карбоксилатных групп. Электрохимическими и спектральными методами контроля хода электросинтеза показано, что полимеризация ЭДОТ в присутствии фталоцианината протекает с более высокими скоростями, чем в присутствии низкомолекулярного электролита (ацетат натрия). Ускорение электрополимеризации обсуждается на основе матричного эффекта локально-упорядоченных карбоксилатных групп фталоцианината по аналогии с матричной электрополимеризацией ЭДОТ в присутствии полиэлектролитов. Впервые изучены электронная и химическая структура, морфология, спектроскопические и сенсорные (аммиак) свойства композитных пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии водорастворимого фталоцианината.

**Ключевые слова:** проводящие полимеры, ПЭДОТ, водорастворимый фталоцианин, электрохимическая полимеризация, спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, сенсорные свойства на аммиак

DOI: 10.31857/S042485702211007X

### ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимеры, такие как поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ), полианилин и полипиррол обладают высокой электрической проводимостью, прозрачностью тонких пленок и стабильностью в окисленном состоянии [1]. Допирование проводящих полимеров приводит к изменению их электропроводности, а также электронной структуры, что сопровождается изменением оптических свойств в УФ-видимой и ближней ИК-областях спектра. Это позволяет использовать их в электрохромных дисплеях и оптических сенсорах газообразных или жидких веществ [2].

Разработка гибридных материалов на основе проводящих полимеров и фталоцианинов является перспективным направлением при создании химических и био сенсоров [3–5], электрохромных устройств [6, 7].

Фталоцианины могут быть связаны с проводящим полимером по трем механизмам: включение мономера проводящего полимера в молекулу фталоцианина, например ЭДОТ [6, 7]; присоединение фталоцианина к цепи проводящего полимера с использованием якорной группы, например аминфенила к цепи полианилина [8]; и наиболее популярный механизм — это использование фталоцианинов с ионогенными заместителями (карбоксилатными, сульфокислотными) в качестве заряд-компенсирующего аниона при электрополимеризации анилина [3, 9] и пиррола [4, 5]. Наибольшее количество работ посвящено электросинтезу полипиррола в присутствии фталоцианинов с карбоксилатными группами [10, 11] и сульфокислотными группами [4, 5, 12].

Ранее была показана перспективность создания оптических сенсоров на основе электрохимически полученных слоев проводящих полимеров [13–16]. Было проведено сравнительное исследование сенсорных свойств проводящих полимеров по отношению к аммиаку [13, 14].

В настоящей работе впервые исследована электрополимеризация ЭДОТ в присутствии во-

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

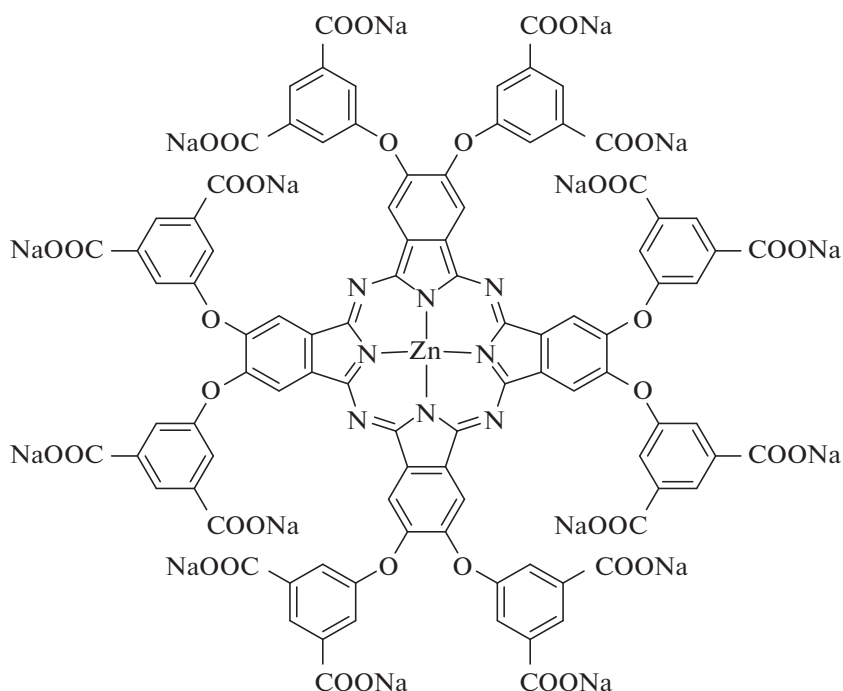


Рис. 1. Структура фталоцианината ZnPc.

дорастворимого фталоцианина на оптически прозрачных стеклянных электродах с проводящим слоем FTO, а также электродах с электроосажденным подслоем ПЭДОТ. В качестве водорастворимого фталоцианина с ионогенными заместителями нами был использован окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианинат цинка в виде натриевой соли (в дальнейшем для краткости именуемой **ZnPc**), структура которого представлена на рис. 1. Он обладает 16 ионогенными карбоксилатными группами, которые способны к

диссоциации в водной среде и, соответственно, выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в цепи проводящего полимера. Полученные пленки охарактеризованы с помощью спектроскопии в УФ-видимой–ИК-областях, спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии электрохимии в видимой–ИК-областях, а также атомно-силовой микроскопии. Изучены оптические сенсорные свойства полученных пленок по отношению к аммиаку.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез натриевой соли окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианината цинка*

Для получения натриевой соли фталоцианината цинка **ZnPc**, содержащего 16 карбоксилатных групп, был проведен трехстадийный синтез, методика которого представлена в [17].

Структура комплекса была охарактеризована методами электронной спектроскопии поглощения (рис. 2) и ЯМР. Важно отметить, что в слабощелочных растворах комплекс находится в мономерном виде, тогда как переход к слабокислым средам приводит к частичному протонированию карбоксилатных групп, что вызывает агрегацию молекул комплекса в растворе. Исходя из спектров, приведенных в работе [18], рН раствора для синтеза был около 5.5, при этом выпадения осадка не наблюдалось.

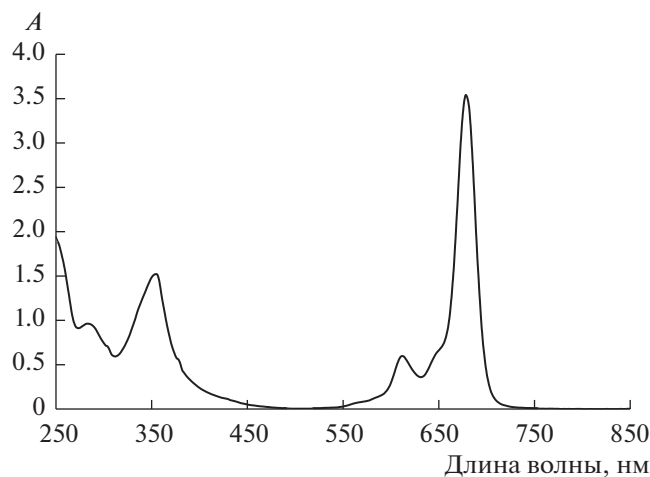


Рис. 2. Электронный спектр поглощения ZnPc в воде.

*Электрополимеризация ЭДОТ  
в присутствии ZnPc*

Для полимеризации ЭДОТ в присутствии ZnPc было выбрано мольное соотношение концентраций 4 : 1 (0.01 М ЭДОТ и 0.0025 М ZnPc), которое обеспечивает заведомый избыток карбоксилатных групп (16 : 4) по сравнению с мономерными звеньями образующихся цепей ПЭДОТ. Полимеризацию проводили в трехэлектродной ячейке в водной среде на оптически прозрачных электродах стекло–FTO (оксид олова, допированный фтором) площадью 1.3 см<sup>2</sup> и на электродах FTO с электроосажденным подслоем ПЭДОТ. В качестве противоэлектрода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (н.х.с.э.). Все потенциалы в настоящей работе представлены относительно данного электрода. Электроосаждение проводили в потенциодинамическом (ПД), в диапазоне потенциалов 0.0–0.9 В при скорости развертки 50 мВ/с, потенциостатическом (ПС) при потенциалах 0.85 и 0.95 В, и гальваностатическом (ГС), при плотности тока 0.15 мА/см<sup>2</sup>, режимах. Полимеризацию ЭДОТ вели до достижения заряда 50 мКл/см<sup>2</sup>, которому соответствовала толщина пленок около 200 нм.

ЭДОТ (Sigma-Aldrich) перегоняли в атмосфере аргона, использовали свежеперегнанный продукт. Раствор фталоцианина в воде требуемой концентрации готовили за день до синтеза. Растворение мономера проводили при интенсивном перемешивании в течение 2 ч.

Подслои ПЭДОТ наносили на оптически прозрачные электроды стекло–FTO в ГС (0.05 мА/см<sup>2</sup>) режиме в водном растворе, содержащем 0.01 М ЭДОТ и 0.02 М натриевой соли поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой) кислоты фирмы Aldrich, 15%-ный водный раствор,  $M_w \approx 2 \times 10^6$ . Натриевую соль (ПАМПСNa) получали нейтрализацией поликислоты эквимольным количеством водного раствора NaOH. Электроосаждение подслоя толщиной ~30 нм вели до достижения заряда электрополимеризации 10 мКл/см<sup>2</sup>. Затем на подслое ПЭДОТ–ПАМПСNa проводили полимеризацию ЭДОТ до достижения заряда 40 мКл/см<sup>2</sup>. При этом суммарный заряд составил 50 мКл/см<sup>2</sup>, а суммарная толщина слоев – около 200 нм.

Для сравнения на электродах FTO и FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa была выполнена потенциостатическая полимеризация ЭДОТ в присутствии низкомолекулярного электролита – ацетата натрия (CH<sub>3</sub>COONa), в дальнейшем для краткости обозначенного как NaAc. Синтез проводили из водных растворов, содержащих 0.01 М ЭДОТ и 0.04 М NaAc до достижения заряда 50 мКл/см<sup>2</sup>, которому соответствовала толщина

пленок около 100 нм. В этом случае меньшая толщина пленки может быть связана с отсутствием больших молекул фталоцианината и меньшим выходом полимеризации по току.

В процессе полимеризации ЭДОТ регистрировали электрохимические данные и одновременно *in situ* спектры оптического поглощения. Контроль и регистрацию электрохимических параметров синтеза осуществляли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Нидерланды). Спектры оптического поглощения в процессе синтеза ПЭДОТ со скважностью 2 с, а также спектроскопические исследования полученных пленок при фиксированных потенциалах в водном растворе 0.5 М NaClO<sub>4</sub> (370–970 нм) проводили с помощью скоростного сканирующего однолучевого спектрофотометра Avantes 2048. Электронные спектры поглощения полученных пленок на воздухе в области 350–1750 нм снимали на спектрофотометре Shimadzu UV 3101. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с помощью рамановского конфокального микроскопа Renishaw InVia Reflex при возбуждении 633 нм He–Ne-лазером с интенсивностью менее 50 мкВт. Для фокусировки лазерного излучения на образец использовался 20× объектив (диаметр облучаемой площадки составлял ~3 мкм). Образцы устанавливали на неотражающей поверхности столика рамановского микроскопа.

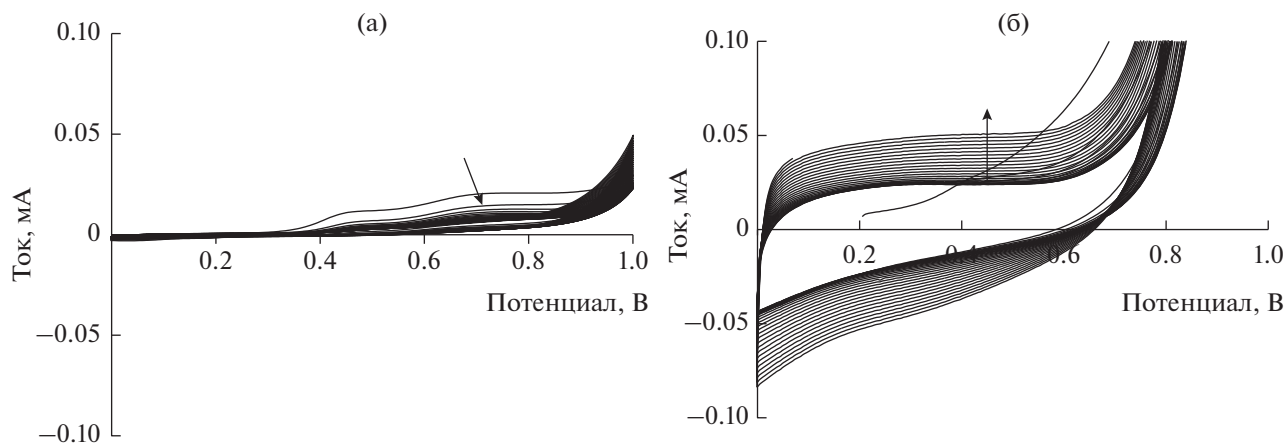
Морфологию поверхности композитных пленок, полученных в гальваностатическом режиме, проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) EnviroScope с контроллером Nanoscope V (Bruker) в полуконтактном режиме.

Для исследования сенсорных свойств по отношению к аммиаку пленки композитов ПЭДОТ с ZnPc, а также в NaAc электроосаждали в ГС-режиме на электродах стекло–FTO. Толщина исследованных пленок составляла около 200 нм. Образцы фиксировали внутри закрытой ячейки, наполненной парами аммиака над его растворами различной концентрации, и регистрировали их оптический отклик в зависимости от времени в спектральной области УФ-видимого–ИК-диапазона (370–970 нм) с использованием спектрофотометра AvaSpec 2048. Скважность записи спектров составляла 2 с.

Время отклика ( $t_{от}$ ) определяли как время, необходимое для достижения 90% общего изменения поглощения ( $A$ ), измеренного при 500 нм. Амплитуда отклика сенсора ( $\Delta A$ ) была рассчитана как:

$$\Delta A = (A_{\text{NH}_3} - A_{\text{возд}}) / A_{\text{возд}} \times 100\%,$$

где  $A_{\text{NH}_3}$  – поглощение, когда образец подвергается воздействию NH<sub>3</sub>, а  $A_{\text{возд}}$  – поглощение, когда образец находится на воздухе.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы при осаждении пленки ПЭДОТ из водного раствора 0.01 М ЭДОТ и 0.0025 М ZnPc на электроде FTO: (а) без подслоя; (б) с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Электрополимеризация ЭДОТ в присутствии ZnPc*

На рис. 3а представлены циклические вольтамперограммы (ЦВ) в процессе осаждения пленки ПЭДОТ на чистом FTO-электроде. Видно, что на начальном этапе происходит окисление фталоцианината в области потенциалов 0.4–0.9 В и постепенное блокирование поверхности электрода продуктами его окисления, поскольку использованный нами фталоцианинат обладает значительной гидрофобной частью и “коронай” из гидрофильных карбоксилатных групп. Расширение диапазона циклирования также не позволило выйти на режим роста пленки.

Была проведена электрополимеризация ЭДОТ в режиме циклирования потенциала в присутствии ZnPc на FTO-электроде с подслоем комплекса ПЭДОТ–ПАМПСNa (рис. 3б). Видно, что характер эволюции формы ЦВ-кривых кардинально отличается от случая электрополимеризации на чистом FTO-электроде, демонстрируя на порядок более высокие токи и устойчивый рост редокс-емкости пленки ПЭДОТ в области 0–0.6 В по мере увеличения числа циклов. При этом окисления фталоцианина не наблюдается.

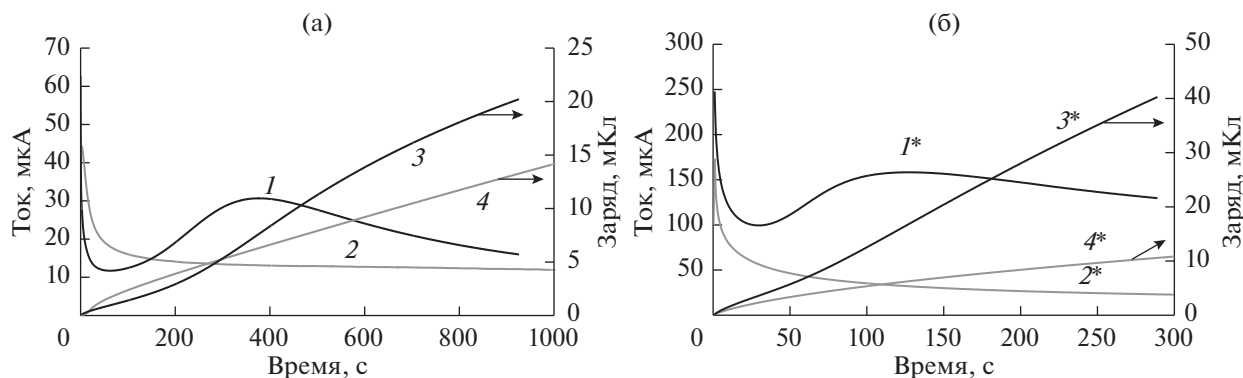
Синтез ПЭДОТ без подслоя оказалось возможным провести в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. Однако, пленки без подслоя получаются менее однородные по площади. Для сравнения на подслое и без него была также выполнена электрополимеризация ЭДОТ в присутствии низкомолекулярного электролита NaAc с таким же количеством карбоксилатных групп по отношению к мономеру (4 : 1), как и в случае фталоцианина.

Потенциостатический синтез ПЭДОТ в присутствии фталоцианината на подслое ПЭДОТ–

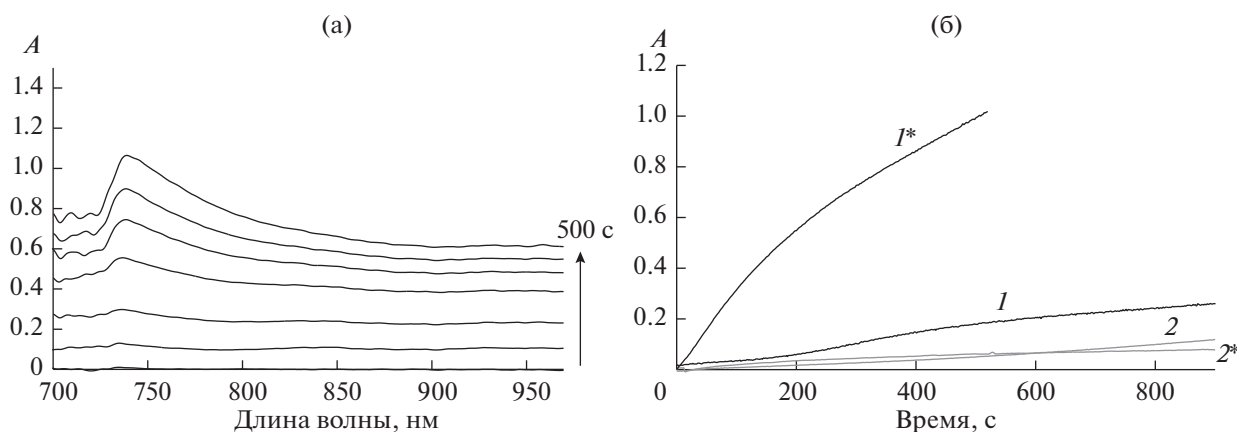
ПАМПСNa проводили при потенциале 0.85 В. Без подслоя ПЭДОТ потенциостатический синтез был возможен только при 0.95 В. На рис. 4а, 4б представлены изменения тока и заряда при синтезе композитов. Из формы кривой изменения тока видно, что в ацетате формирование пленки идет в основном на начальных этапах синтеза как на подслое, так и без него, что говорит о затрудненном формировании пленки ПЭДОТ в данных условиях. Форма токовой кривой для пленки композита ПЭДОТ–ZnPc является характерной для синтеза ПЭДОТ в водных растворах [19]. Из сравнения изменения зарядов видно, что полимеризация ЭДОТ в присутствии фталоцианината в обоих случаях идет быстрее чем в ацетате.

Параллельно с регистрацией электрохимических параметров процесса регистрировали электронные спектры поглощения в процессе синтеза. На рис. 5а представлено изменение спектров при росте пленки ПЭДОТ на электроде без подслоя в присутствии фталоцианината. В виду поглощения ZnPc в растворе синтеза в областях менее 470 и 550–730 нм (рис. 2), для исследования был выбран спектральный диапазон в длинноволновой области. Из сравнения изменения поглощения на длине волны 750 нм (рис. 5б) четко видно, что электросинтез ПЭДОТ в присутствии ZnPc идет с заметно большей скоростью, чем в ацетате натрия как на подслое, так и без него.

При сравнении динамики роста потенциала при электрополимеризации ЭДОТ в гальваностатическом режиме видно, что без подслоя синтез, как в присутствии ZnPc, так и ацетата натрия, идет при более высоком потенциале, а в ацетате потенциал начинает расти (рис. 6), приводя к перекислению пленки ПЭДОТ [19]. При этом синтез в присутствии ZnPc проходит при более низких и более стабильных потенциалах, чем в ацетате.

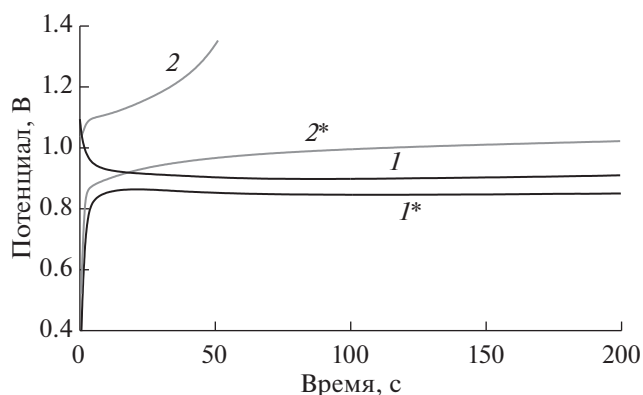


**Рис. 4.** Динамика изменения тока и заряда в процессе ПС электрополимеризации 0.01 М ЭДОТ на электродах: FTO без подслоя (а) в присутствии 0.0025 М ZnPc (ток – кривая *I*, заряд – *Q*) или 0.04 М NaAc (ток – *2*, заряд – *4*); FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa (б) в присутствии 0.0025 М ZnPc (ток – *I\**, заряд – *Q\**) или 0.04 М NaAc (ток – *2\**, заряд – *4\**).

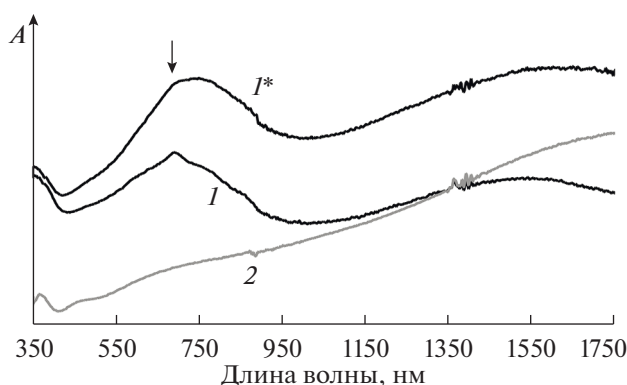


**Рис. 5.** Динамика изменения спектров поглощения (а) и поглощения при 750 нм (б) в процессе ПС электрополимеризации 0.01 М ЭДОТ на электродах: FTO без подслоя в присутствии 0.0025 М ZnPc (*I*) или 0.04 М NaAc (*2*); FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa в присутствии 0.0025 М ZnPc (*I\**) или 0.04 М NaAc (*2\**).

Из представленных данных очевидно, что синтез ПЭДОТ в присутствии ZnPc, содержащего 16 карбоксилатных групп, протекает с заметно более высокой скоростью, чем в ацетате натрия с таким же соотношением карбоксилатных групп к ЭДОТ. Подобное ускорение электрополимеризации ЭДОТ ранее наблюдалось нами в присутствии полимерных сульфокислотных электролитов (например, поли-4-стиролсульфокислоты (ПССК) и ПАМПСК) [20]. Причем, в большей степени оно проявлялось в случае синтеза ПЭДОТ в присутствии более гидрофобной поликислоты ПССК. По аналогии с этим случаем ускорение электрополимеризации ЭДОТ в присутствии ZnPc, по нашему мнению, может также быть связано с предварительной ассоциацией молекул ЭДОТ с гидрофобным гетероциклическим кольцом фталоцианината и высокой локальной кон-



**Рис. 6.** Динамика изменения потенциала в процессе ГС-осаждения пленок ПЭДОТ на электроде FTO: без подслоя в присутствии 0.0025 М ZnPc (*I*) или 0.04 М NaAc (*2*); с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa в присутствии 0.0025 М ZnPc (*I\**) или 0.04 М NaAc (*2\**).



**Рис. 7.** Электронные спектры поглощения пленок ПЭДОТ–ZnPc, электроосажденных на FTO (1), на подслое (1\*) и без подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa (2).

центрацией периферийных ионогенных карбоксилатных групп, что создает благоприятные условия для роста цепи ПЭДОТ и компенсации положительных зарядов формирующихся катион-радикалов. Иначе говоря, данный фталоцианин выступает в качестве молекулярной матрицы для синтеза проводящего полимера.

#### *Электронная спектроскопия в УФ-видимой и ближней ИК-областях*

Электронная структура полученных пленок композитов была охарактеризована методом спектроскопии в УФ-видимой и ближней ИК-областях. На рис. 7 приведены электронные спектры поглощения подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa и пленок, нанесенных на FTO и подслою композитов. Видно, что спектры композитов имеют характерные формы спектров ПЭДОТ в полуокисленной форме, соответственно, а также наблюдается небольшой максимум на 700 нм в случае композита ПЭДОТ–ZnPc без подслоя (кривая 2) и небольшое плечо на 700 нм в случае композита ПЭДОТ, нанесенного на подслою, соответствующие поглощению фталоцианина (рис. 2). Необходимо отметить, что для всех пленок композитов ПЭДОТ, по сравнению с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa, спектр которого свидетельствует о том, что он находится в высокопроводящем окисленном состоянии [21], видны выраженные максимумы поглощения около 750 и 1550 нм, характерные для ПЭДОТ с низкой степенью допирования в поларонном состоянии [22]. Их сдвиг в коротковолновую область может быть связан с короткой длиной сопряжения полимера [23]. Меньшее поглощение в области  $>1350$  нм для пленки композита ПЭДОТ–ZnPc, нанесенного без подслоя, наблюдается из-за отсутствия поглощения подслоя в этой области.

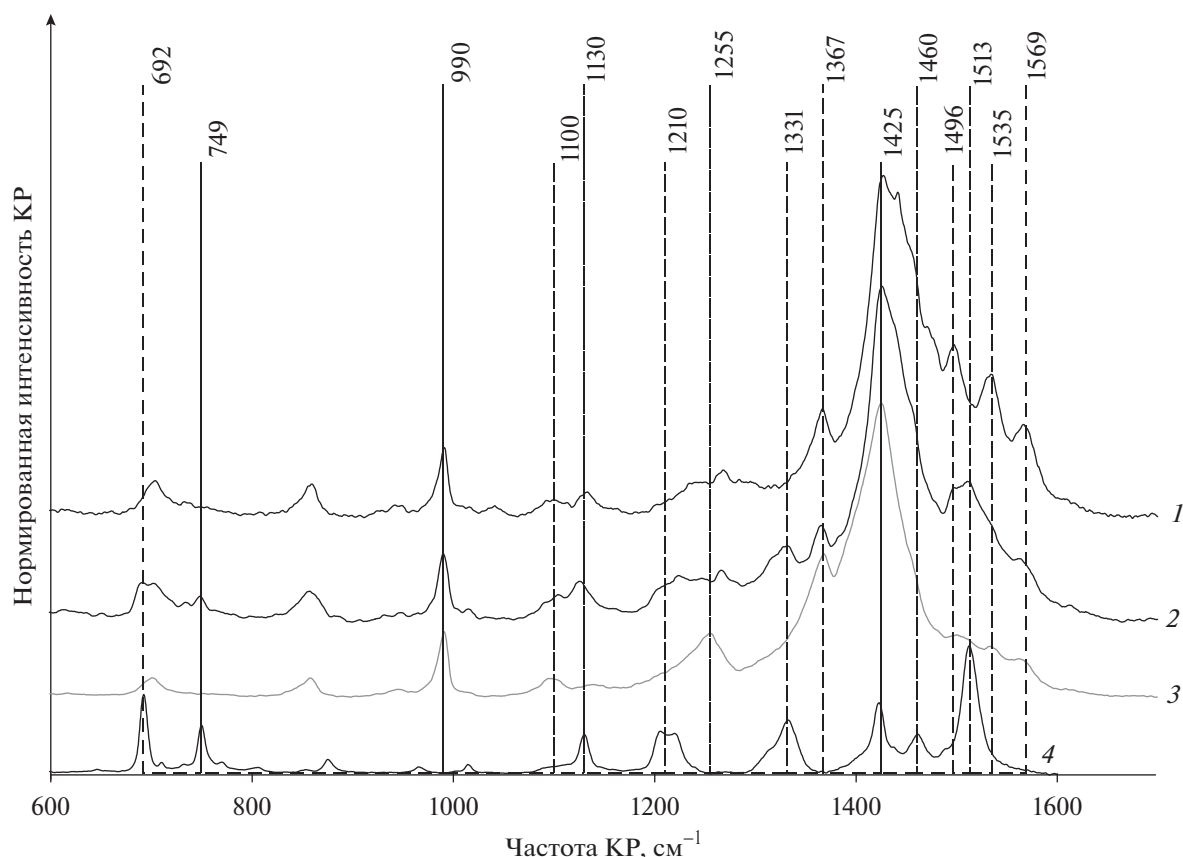
#### *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Химическая структура композита ПЭДОТ–ZnPc была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для удобства сравнения спектров композитов ПЭДОТ было проведено их нормирование на интенсивность линии  $990\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания в оксиэтиленовом кольце ПЭДОТ. На рис. 8 представлены нормированные спектры КР, снятые на воздухе, образцов пленок комплексов ПЭДОТ–ZnPc, нанесенных на подложки FTO–стекло в ПД-режиме на подслою ПЭДОТ–ПАМПСNa (кривая 1) и в ПС-режиме на подложки FTO–стекло без подслоя (кривая 2). В качестве образца сравнения ПЭДОТ была изготовлена специальная пленка комплекса ПЭДОТ–ПАМПСNa на подложке FTO–стекло без подслоя, сопоставимая по толщине с ПЭДОТ–ZnPc на подслою, чтобы избежать влияния толщины слоя на интенсивность поглощения излучения лазера (рис. 8, кривая 3). Также был изготовлен образец сравнения фталоцианина методом полива его водного раствора на стеклянную подложку (кривая 4). Этот спектр нормировали на произвольную величину, подобранную для удобства визуального сравнения.

Несмотря на присутствие явных дополнительных линий в спектрах комплекса ПЭДОТ–ZnPc, его форма близка к спектру ПЭДОТ, входящего в его состав, и подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa (кривая 3). Основными характерными линиями ПЭДОТ, которые обнаружены ранее и в спектрах комплексов ПЭДОТ с полиэлектролитами [24], положения линий по источнику даны в скобках,  $\text{см}^{-1}$ : 1569(1570) – биполярные структуры, 1496(1502) – ассиметричные валентные колебания C=C, 1425(1430) – симметричные валентные колебания C=C, 1367(1371) – валентные колебания связей  $C_{\beta}-C_{\beta}$  в тиофеновом кольце, 1255(1260) – валентные колебания связей  $C_{\alpha}-C_{\alpha}$  между тиофеновыми кольцами в цепи полимера, 990(992) – деформационные колебания в оксиэтиленовом кольце ПЭДОТ. Небольшие отклонения в положении линий, возможно, связаны с другой степенью окисленности ПЭДОТ в комплексе с ZnPc.

Наиболее заметными отличиями от спектра ПЭДОТ–ПАМПСNa характеризуется спектр более тонкой пленки комплекса ПЭДОТ–ZnPc, полученный в ПС-режиме на подложке без подслоя (рис. 8, кривая 2). В нем появляются КР-линии, характерные для спектра ZnPc (кривая 4) [25], положения линий по источнику даны в скобках,  $\text{см}^{-1}$ : 692(692) – деформация макроцикла, 749(754) – деформационные колебания C–H и C–C–C, 1130(1114) – валентные C–C и деформационные C–H колебания, 1210, 1331(1325) – деформация пиррольного кольца, 1460(1438) – валентные колебания в изоиндольном кольце, 1513(1513 [26]) –





**Рис. 8.** Нормированные (интенсивность линии  $990\text{ см}^{-1}$  – оксиэтиленовое кольцо ПЭДОТ) спектры КР при возбуждении лазером  $632\text{ нм}$  пленок, нанесенных на подложки FTO–стекло: (1) ПЭДОТ–ZnPc (ПД-режим) на подслое ПЭДОТ–ПАМПСNa; (2) ПЭДОТ–ZnPc (ПС-режим); (3) ПЭДОТ–ПАМПСNa (ГС-режим); (4) ZnPc (полив из водного раствора на стекло).

валентные колебания C–N в индольном кольце. Необходимо учитывать, что положение и интенсивность линий в спектре композитной пленки могут быть искажены наличием полимерной матрицы ПЭДОТ.

В спектре более толстой композитной пленки ПЭДОТ–ZnPc, полученной в ПД-режиме на подслое (рис. 8, кривая 1) КР-линии ZnPc менее выражены, но явно влияют на амплитуду сигнала в областях около  $1130$ ,  $1210$  (пик),  $1460$  (плечо) и  $1530\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом установлено, что ZnPc входит в состав композитных пленок ПЭДОТ–ZnPc.

### Морфология

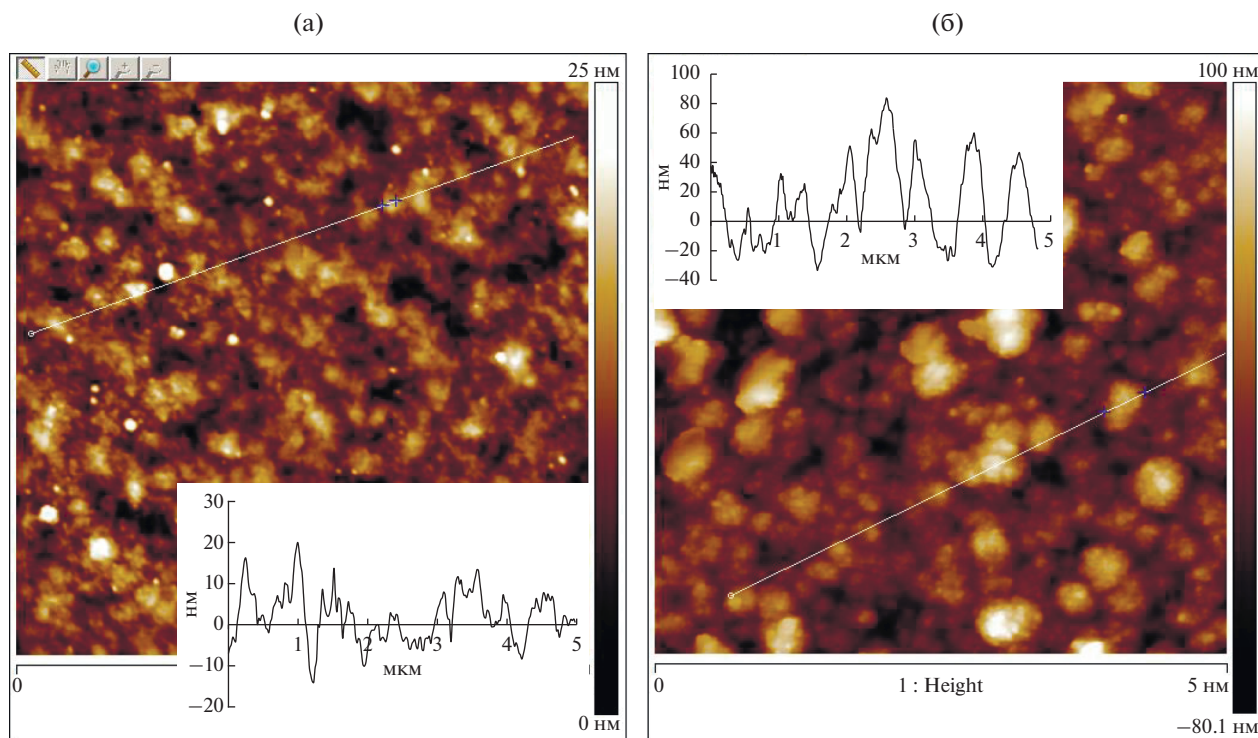
Морфологию поверхности слоев ПЭДОТ–ZnPc исследовали методом АСМ. Результаты представлены на рис. 9. Поверхность пленки ПЭДОТ–ZnPc без подслоя имеет низкую шероховатость ( $R_q = 5.7\text{ нм}$ ) и состоит из глобул с латеральными размерами  $100\text{--}200\text{ нм}$  и высотой  $10\text{--}15\text{ нм}$ . Поверхность ПЭДОТ–ZnPc на подслое ПЭДОТ–

ПАМПСNa характеризуется умеренной шероховатостью ( $R_q = 28.1\text{ нм}$ ) и составлена из больших (латеральные размеры в диапазоне  $400\text{--}500\text{ нм}$ , высота  $60\text{--}80\text{ нм}$ ) и более мелких (размером  $200\text{--}300\text{ нм}$  и высотой  $30\text{--}40\text{ нм}$ ) глобул. По этим параметрам морфология поверхности ПЭДОТ–ZnPc напоминает подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa [16].

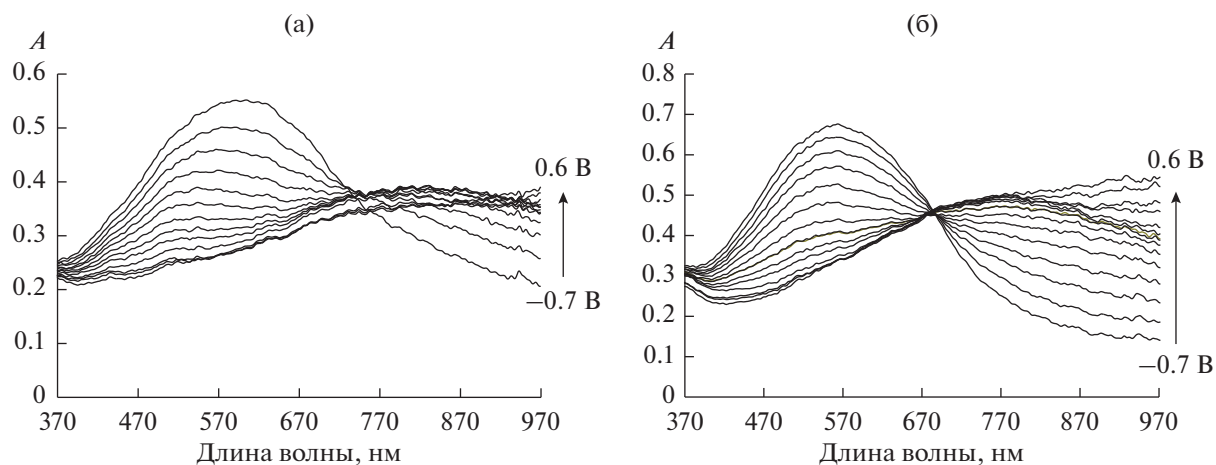
### Спектроэлектрохимические исследования

Перед спектроэлектрохимическими исследованиями пленки предварительно циклировали ( $50\text{ мВ/с}$ ) в  $0.5\text{ М}$  растворе  $\text{NaClO}_4$  в диапазоне от  $-0.3$  до  $0.9\text{ В}$ , до получения стабильной кривой.

На спектрах поглощения при фиксированных потенциалах пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии ацетата натрия, при низких потенциалах наблюдается полоса около  $600\text{ нм}$ , обусловленная  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходами восстановленной формы ПЭДОТ (рис. 10а). При увеличении потенциала (окисление) интенсивность данной полосы снижается, при этом одновременно формируется полоса поглощения около  $800\text{ нм}$  (поляронная форма окисленного ПЭДОТ) и происходит увеличе-



**Рис. 9.** АСМ-изображения поверхностей и профили сечения вдоль белых линий пленок ПЭДОТ–ZnPc, полученных на FTO-электроде (а) и FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa (б).

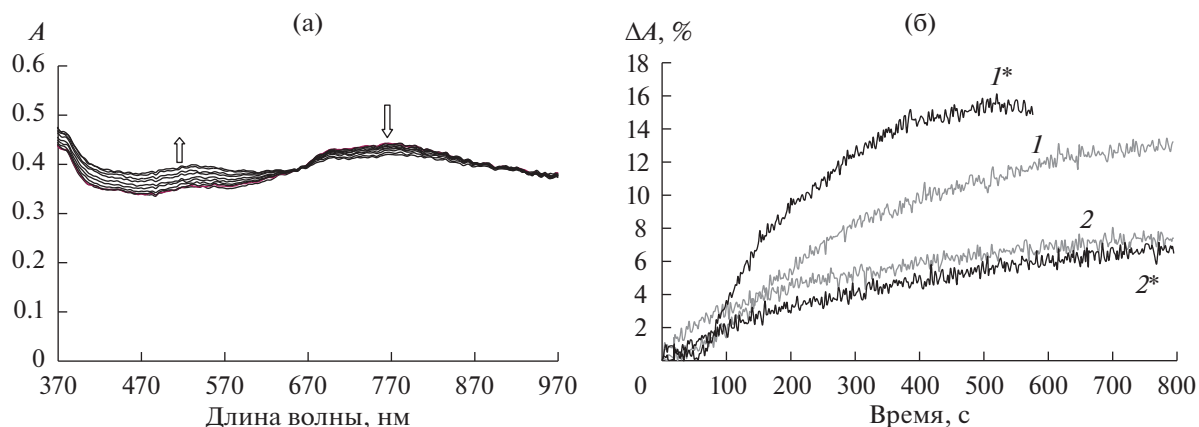


**Рис. 10.** Спектры электронного поглощения при фиксированных потенциалах пленок композитов, полученных на FTO-электроде с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa в присутствии NaAc (а) и в присутствии ZnPc (б), измеренные в 0.5 М NaClO<sub>4</sub> водном растворе.

ние поглощения в ближней ИК-области спектра (биполярная форма) [27]. В соответствии с данными работы [28] можно говорить, что наблюдается двухстадийное окисление, связанное с сильным и слабым взаимодействием окисленных фрагментов полимера с анионами. В целом можно отметить, что наблюдаемые изменения оптических спектров при окислении пленки ПЭДОТ,

полученной в присутствии ацетата натрия, являются характерными для пленок ПЭДОТ, исследуемых в водной среде [16, 21].

Заметные отличия в характере изменения спектров поглощения наблюдаются для пленки композита ПЭДОТ с ZnPc (рис. 10б). Видно, что максимумы полос поглощения восстановленных (~500 нм) и поляронных фрагментов (~700–750 нм)



**Рис. 11.** Изменение спектров оптического поглощения пленки ПЭДОТ–ZnPc (а) и оптические отклики пленок на 500 нм (б) ПЭДОТ–ZnPc без подслоя (1), на подслое (1\*) и ПЭДОТ–NaAc без подслоя (2), на подслое (2\*), обработанных в парах 25 ppm NH<sub>3</sub>.

ПЭДОТ сдвинуты в коротковолновую область. Характерно, что наблюдается только одна изобесчечная точка, что свидетельствует о преимущественном преобразовании нейтральной формы ПЭДОТ в поляронную без дальнейшего перехода в биполяронную. Аналогичное гипсохромное смещение максимумов спектров оптического поглощения, а также затрудненное образование биполяронной формы наблюдались для ПЭДОТ, полученного при увеличении содержания сульфированного полиэфира [29], а также для пленок ПЭДОТ, синтезированных в присутствии жесткоцепных поликислот [20, 24] и смеси поликислот различной структуры [16]. Оно было объяснено образованием коротких цепей ПЭДОТ, жестко связанных с полимерной матрицей.

*Сенсорные свойства слоев композитов по отношению к аммиаку*

На рис. 11а показаны изменения в спектрах оптического поглощения пленки ПЭДОТ–ZnPc при воздействии 25 ppm NH<sub>3</sub>. Видно, что характерное для восстановления ПЭДОТ изменение

поглощения наблюдается в областях 450–500 и 800–850 нм. Наибольшее изменение для всех исследованных композитов происходит при 500 нм, поэтому значения амплитуды отклика ΔА были рассчитаны для этой длины волны (рис. 11б). В коммерческом устройстве для обнаружения изменений поглощения в этом диапазоне длин волн можно использовать синий или сине-зеленый светодиод, излучающий в диапазоне (450 < λ < 500 нм). Все рассчитанные значения амплитуд и времени отклика представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что пленка ПЭДОТ–ZnPc на подслое ПЭДОТ–ПАМПСNa демонстрирует наибольшую амплитуду отклика и самое короткое время отклика. Пленки ПЭДОТ, полученные в присутствии NaAc, имеют значительно меньшую амплитуду отклика, практически независимо от наличия подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa. Интересно отметить, что подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa, как показано ранее [16], имеет такие же характеристики, как и ПЭДОТ, полученный в NaAc.

Такое улучшение характеристик оптического сенсора на аммиак при использовании композита

**Таблица 1.** Значения амплитуды (ΔА) и времени (t<sub>от</sub>) оптического отклика пленок композитов ПЭДОТ на присутствие паров аммиака (25 ppm) в воздухе

| Сенсорный слой           | ΔА <sub>500 нм</sub> , % | t <sub>от</sub> , с |
|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| ПЭДОТ–ПАМПСNa/ПЭДОТ–ZnPc | 15.5                     | 328                 |
| ПЭДОТ–ZnPc               | 12.6                     | 468                 |
| ПЭДОТ–ПАМПСNa/ПЭДОТ–NaAc | 6.6                      | 416                 |
| ПЭДОТ–NaAc               | 7.3                      | 372                 |
| ПЭДОТ–ПАМПСNa [16]       | 5.5                      | 346                 |

ПЭДОТ с фталоцианином можно объяснить на основании спектроэлектрохимических данных. Как было показано выше для пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии фталоцианината, характерен только один переход от поляронной формы к восстановленной. Аналогичное улучшение показателей мы наблюдали при использовании в качестве сенсорных слоев ПЭДОТ, полученного в присутствии смеси полимерных сульфокислот [16], для которого был также характерен одностадийный редокс-переход. Лучшие показатели для пленки на подслое по сравнению с композитной пленкой ПЭДОТ без подслоя могут быть объяснены большей шероховатостью ее поверхности (рис. 9б), что приводит к увеличению площади контакта пленки с аммиаком.

В данной работе мы не исследовали влияние центрального атома фталоцианина на сенсорные свойства, хотя вполне возможно, что в результате замены цинка на, например, никель или медь можно достичь еще более высокой чувствительности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами *in situ* спектроскопии в видимой–ближней ИК-областях спектра с одновременным контролем электрохимических параметров синтеза показано, что использование водорастворимого ZnPc при электрохимической полимеризации ЭДОТ приводит к ускорению синтеза по сравнению с электросинтезом в низкомолекулярном электролите (ацетате натрия) при таком же соотношении карбоксилатных групп к мономерным звеньям. Такое ускорение электрополимеризации объясняется матричным эффектом, заключающимся в предварительной ассоциации молекул ЭДОТ с гидрофобным гетероциклическим кольцом фталоцианината и высокой локальной концентрации заряд-компенсирующих карбоксилатных групп.

Методами спектроскопии в УФ-видимой–ближней ИК-областях и спектроскопии комбинационного рассеяния изучена электронная и химическая структура полученных композитов и показано, что фталоцианинат входит в состав электроосажденной пленки ПЭДОТ.

Спектроэлектрохимические исследования показывают, что для полученных композитов характерен одностадийный редокс-переход из восстановленного в окисленное состояние. Это может быть связано с образованием коротких цепей ПЭДОТ, жестко связанных с матрицей фталоцианината.

Электроосажденные пленки ПЭДОТ–ZnPc были протестированы в качестве чувствительных слоев в оптических сенсорах на содержание аммиака в воздухе. Показано, что они могут обнару-

живать аммиак при концентрации 25 ppm (ПДК рабочей зоны). При этом они демонстрируют лучшие сенсорные характеристики по сравнению с пленками ПЭДОТ, полученными в ацетате натрия и ПАМПСNa благодаря тому, что при воздействии аммиака происходит быстрый одностадийный переход от поляронной формы ПЭДОТ к восстановленной.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Эта статья посвящается памяти Олега Александровича Петрия, выдающегося ученого, педагога и сердечного собеседника, оказавшего неоценимое влияние на научную биографию авторов статьи (О.Л. Грибковой и А.А. Некрасова).

Электронные спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях, спектры комбинационного рассеяния и АСМ-изображения поверхности пленок регистрировали на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-08048\_мк) и Минобрнауки России (исследование сенсорных свойств разработанных композитов).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. John, R. Reynolds, Barry, C. and Thompson, T.A.S., *Handbook of Conducting Polymers, Fourth Edition – 2 Volume Set*; Reynolds, J.R., Thompson, B.C., and Skotheim, T.A., Eds.; CRC Press, 2019; ISBN 9781351660235
2. Lange, U., Roznyatovskaya, N.V., and Mirsky, V.M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 614, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.068>
3. Borgohain, R., Kumar Boruah, P., and Baruah, S., Heavy-metal ion sensor using chitosan capped ZnS quantum dots. *Sensors Actuators, B Chem.*, 2016, vol. 226, p. 534. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.118>
4. Sizun, T., Patois, T., Bouvet, M., and Lakard, B., Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid material, from morphology to ammonia sensing, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 25246. <https://doi.org/10.1039/c2jm35356c>
5. Patois, T., Sanchez, J.B., Berger, F., Fievet, P., Segut, O., Moutarlier, V., Bouvet, M., and Lakard, B., Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole – Cobalt phthalocyanine hybrid films,

- Talanta*, 2013, vol. 117, p. 45.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.047>
6. Guo, Y., Hao, X., Tao, Y., Zhang, C., and Cheng, H., Preparation, characterizations and electrochromic properties of copolymers containing 5, 10, 15, 20-tetra(thienyl) porphyrin and thiophene derivatives, *Synth. Met.*, 2019, vol. 258, p. 116202.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116202>
  7. Solis, C., Baigorria, E., Milanesio, M.E., Morales, G., Durantini, E.N., Otero, L., and Gervaldo, M., Electrochemical polymerization of EDOT modified Phthalocyanines and their applications as electrochromic materials with green coloration, and strong absorption in the Near-IR, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 213, p. 594.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.086>
  8. Pari, M. and Reddy, K.R.V., A Facile Cobalt(II) Tetra Amino Phthalocyanine Ingrained Polyoxy Aniline (PANI) Nano-fiber Film Layer Based Electrode Material for Amperometric Determination of Thiocyanate, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2020, vol. 30, p. 3511.  
<https://doi.org/10.1007/s10904-020-01515-8>
  9. Milczarek, G., Self-doped polyaniline films prepared by electropolymerization in the presence of sulfonated nickel phthalocyanine, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 6100.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.055>
  10. Vijayanathan, V., Venkatachalam, S., and Krishnamurthy, V.N., Oligomeric metallo phthalocyanine-incorporated conducting polymers, *Synth. Met.*, 2000, vol. 114, p. 273.  
[https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(00)00247-2)
  11. Vijayanathan, V., Venkatachalam, S., and Krishnamurthy, V.N., Electroactive polymeric thin film based on polypyrrole incorporating metallophthalocyanine polymer, *Polymer (Guildf)*, 1993, vol. 34, p. 1095.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90235-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90235-3)
  12. Muthuraman, G., Shim, Y.B., Yoon, J.H., and Won, M.S., Simultaneous immobilization of cobalt tetrasulfonated phthalocyanine during electropolymerization of pyrrole in presence of surfactants: A study of film morphology and its conductivity, *Synth. Met.*, 2005, vol. 150, p. 165.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.02.002>
  13. Gribkova, O., Kabanova, V., Tverskoy, V., and Nekrasov, A., Comparison of Optical Ammonia-Sensing Properties of Conducting Polymer Complexes with Polysulfonic Acids, *Chemosensors*, 2021, vol. 9, p. 206.  
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9080206>
  14. Ismail, A.H., Mohd Yahya, N.A., Yaacob, M.H., Mahdi, M.A., and Sulaiman, Y., Optical ammonia gas sensor of poly(3,4-polyethylenedioxythiophene), polyaniline and polypyrrole: A comparative study, *Synth. Met.*, 2020, vol. 260, p. 116294.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116294>
  15. Lakard, B., Carquigny, S., Segut, O., Patois, T., and Lakard, S., Gas Sensors Based on Electrodeposited Polymers, *Metals (Basel)*, 2015, vol. 5, p. 1371.  
<https://doi.org/10.3390/met5031371>
  16. Kabanova, V., Gribkova, O., and Nekrasov, A., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis in the presence of mixtures of flexible-chain and rigid-chain polyelectrolytes, *Polymers (Basel)*, 2021, vol. 13, p. 3866.  
<https://doi.org/10.3390/polym13223866>
  17. Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., and Vicente, M.G.H., Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, 2005, vol. 48, p. 1033.  
<https://doi.org/10.1021/jm049375b>
  18. MacHacek, M., Kollár, J., Miletin, M., Kučera, R., Kubát, P., Šimunek, T., Nováková, V., and Zimčík, P., Anionic hexadeca-carboxylate tetrapyrrolineporphyrin: Synthesis and in vitro photodynamic studies of a water-soluble, non-aggregating photosensitizer, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 10064.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra25881b>
  19. Pigani, L., Heras, A., Colina, Á., Seeber, R., and López-Palacios, J., Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions, *Electrochem. commun.*, 2004, vol. 6, p. 1192.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.021>
  20. Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov, A.A., Cabanova, V.A., Tverskoy, V.A., and Vannikov, A.V., The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, p. 2991.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3252-1>
  21. Garreau, S., Duvail, J.L., and Louarn, G., Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium, *Synth. Met.*, 2001, vol. 125, p. 325.  
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00397-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00397-6)
  22. Zozoulenko, I., Singh, A., Singh, S.K., Gueskine, V., Crispin, X., and Berggren, M., Polarons, Bipolarons, and Absorption Spectroscopy of PEDOT, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, vol. 1, p. 83.  
<https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00061>
  23. Lukyanov, D.A., Vereshchagin, A.A., Soloviova, A.V., Grigorova, O.V., Vlasov, P.S., and Levin, O.V., Sulfonated Polycatechol Immobilized in a Conductive Polymer for Enhanced Energy Storage, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 5070.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00639>
  24. Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov, A.A., Cabanova, V.A., Tverskoy, V.A., Tameev, A.R., and Vannikov, A.V., Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 409.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.193>
  25. Lokesh, K.S. and Adriaens, A., Electropolymerization of palladium tetraaminophthalocyanine: Characterization and supercapacitance behavior, *Dye. Pigment.*, 2015, vol. 112, p. 192.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.06.034>

26. Aroca, R., Dilella, D.P., and Loutfy, R.O., Raman spectra of solid films-I. Metal-free phthalocyanine, *J. Phys. Chem. Solids*, 1982, vol. 43, p. 707. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90235-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90235-9)
27. Peintler-Kriván, E., Tóth, P.S., and Visy, C., Combination of in situ UV-Vis-NIR spectro-electrochemical and a.c. impedance measurements: A new, effective technique for studying the redox transformation of conducting electroactive materials, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, p. 1947. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.025>
28. Алпатова, Н.М., Ротенберг, З.А., Овсянникова, Е.В., Тополев, В.В., Грошева, М.Ю., Кирхмайер, С., Ионас, Ф. Исследование гетерогенности поли(3,4-этилендиокситиофена) методом дифференциальной циклической вольтабсорптометрии. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1059. [Alpatova, N.M., Rotenberg, Z.A., Ovsyannikova, E.V., Topolev, V.V., Grosheva, M.Y., Kirchmeyer, S., and Jonas, F., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) heterogeneity: A differential cyclic voltabsorptometry study, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 917.] <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000041358.46069.d5>
29. Yamato, H., Kai, K.I., Ohwa, M., Wernet, W., and Matsumura, M., Mechanical, electrochemical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sulfated poly( $\beta$ -hydroxyethers) composite films, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p. 2517. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00442-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00442-2)

УДК 544.636

## ЭФФЕКТЫ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (In–Ga)-ЭЛЕКТРОДА С МОЛЕКУЛАМИ 1-ПРОПАНОЛА В ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ<sup>1</sup>

© 2022 г. В. В. Емец\*

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

*\*e-mail: Victoremets@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 26.04.2022 г.

На жидких обновляющихся (In–Ga)- (14.2 ат. % In) и Hg-электродах с помощью моста переменного тока и методом струйчатого электрода получены кривые дифференциальной емкости и потенциалы нулевого заряда (ПНЗ) в растворах с различной концентрацией поверхностно-неактивного электролита в 1-пропаноле (1-PrOH) при 32°C. Показано, что структура двойного электрического слоя (ДЭС) на границах раздела (In–Ga)/(1-PrOH) и Hg/(1-PrOH) различается, что связано с влиянием природы металла как на хемосорбционное, так и на “физическое” взаимодействие металл–(1-PrOH). Переход от Hg к (In–Ga) сопровождается снижением расстояния ближайшего подхода диполей PrOH к поверхности металла и ростом хемосорбционного взаимодействия металл–(1-PrOH). Хемосорбция (1-PrOH) на (In–Ga)-электроде смещает ПНЗ в отрицательную сторону, что указывает на ориентацию хемосорбированных молекул (1-PrOH) отрицательным (кислородным) концом диполя к поверхности металла. Сопоставление экспериментальных результатов на (In–Ga)- и Hg-электродах в воде, MeOH, EtOH и (1-PrOH) показало, что замена одного из атомов водорода в молекуле воды на алифатический радикал при переходе к MeOH и последующее увеличение длины радикала при переходе к EtOH и (1-PrOH) влияют на форму зарядовой зависимости параметров, отражающих хемосорбционную специфику контакта металл–растворитель. С ростом длины алифатического радикала хемосорбционное взаимодействие (In–Ga)–спирт проявляется при менее отрицательных значениях плотности заряда, а значения хемосорбционного скачка потенциала растворителя нарастают в ряду H<sub>2</sub>O < MeOH < EtOH < (1-PrOH) с ростом донорного числа растворителя. Установлено, что длина алифатического радикала в молекуле спирта не влияет на параметры, характеризующие “физическую” специфику контакта металл–растворитель, но изменяет окно зарядов, в котором эти параметры регистрируются. Получены кривые дифференциальной емкости и потенциалы нулевого заряда (In–Ga)-электрода в 0.1M растворах LiCl, LiBr и LiI в 1-пропаноле. Показано, что специфическая адсорбция галогенид-анионов на границе раздела (In–Ga)/(1-PrOH) растет в последовательности Cl<sup>–</sup> < Br<sup>–</sup> < I<sup>–</sup>.

**Ключевые слова:** 1-пропанол, сплав индий–галлий, ртуть, двойной электрический слой, дифференциальная емкость, плотность заряда, потенциал нулевого заряда, специфическое взаимодействие металл–растворитель, специфическая адсорбция галогенид-ионов

**DOI:** 10.31857/S0424857022110068

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования структуры двойного электрического слоя (ДЭС) на различных металлических электродах в алифатических спиртах представляют значительный интерес для фундаментальной электрохимии, так как позволяют подробно исследовать закономерности некулонковского (специфического) взаимодействия металл–раствори-

тель не только вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ), но и в области больших отрицательных зарядов. Такая возможность в случае спиртов возникает из-за быстрого нарастания емкости плотного слоя по мере сдвига в область больших отрицательных зарядов. В ряду растворителей такое поведение емкости является редким. Ранее структура ДЭС на жидких капаящих Hg- и (In–Ga)-электродах (14.2 ат. % In) была изучена в метанольных (MeOH) и этанольных (EtOH) растворах поверхностно-неактивного электролита [1–3]. Данная работа продолжает рассмотрение контак-

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

та металл/алифатический спирт и посвящена исследованию структуры ДЭС на указанных электродах в 1-пропиловом спирте (1-PrOH). Ранее структура ДЭС в (1-PrOH) исследовалась только на Hg- [4] и Bi- [5] электродах. По своим двойно-слойным характеристикам Hg- и Bi-электроды близки и проявляют слабое хемосорбционное взаимодействие с молекулами (1-PrOH) в плотной части ДЭС. Это не позволяет проследить за влиянием природы металла на структуру ДЭС. Исследование двойно-слойных характеристик границ раздела Hg/(1-PrOH) и (In-Ga)/(1-PrOH) представляет интерес из-за существенно различной лиофильности этих электродов. Сопоставление результатов по структуре ДЭС в (1-PrOH) с соответствующими результатами, полученными для границ с MeOH и EtOH, позволит проследить также за влиянием длины радикала в молекуле спирта на характер зависимости параметров, характеризующих специфическое взаимодействие металл-растворитель, от плотности заряда электрода. Отметим, что In в сплаве с Ga является поверхностно-активным компонентом, формирует поверхностный слой электрода, и эвтектический сплав (In-Ga) (14.2 ат. % In) по своим электрохимическим свойствам близок к свойствам чистого In [6].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В целом методика эксперимента в (1-PrOH) не отличалась от методики, использованной при изучении ДЭС в метаноле (MeOH) [1, 2] и этаноле (EtOH) [3]. 1-Пропанол марки "х. ч." осушался свежепрокаленными при 350°C молекулярными ситами 4Å и перегонялся при пониженном давлении (50–60 мм рт. ст.) в атмосфере гелия высокой чистоты. Средняя фракция растворителя повторно перегонялась над свежепрокаленной при 1000°C окисью кальция. Непосредственно перед электрохимическими измерениями (1-PrOH) перегонялся третий раз. Исследование ДЭС проводилось на капаящих электродах методом дифференциальной емкости с помощью моста переменного тока. Время баланса моста задавали и определяли с точностью  $10^{-4}$  с с помощью прибора, разработанного в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Для приготовления (In-Ga)-сплава использовали Ga марки ГЛ000 (99.9999 вес. % Ga) и In марки ИН 000 (99.9999 вес. % In). Для приготовления растворов использовали безводные соли LiClO<sub>4</sub>, LiCl, LiBr и LiI фирмы Aldrich чистотой 99.99 мас. %. Перед измерениями из растворов удаляли кислород путем продувки чистым сухим водородом, дополнительно осушенным пропусканьем через ловушку с жидким азотом. Капающий и струйчатый электроды находились в одной ячейке. Одновременно с измерением C, E-кривых (C – дифференциальная емкость, E – по-

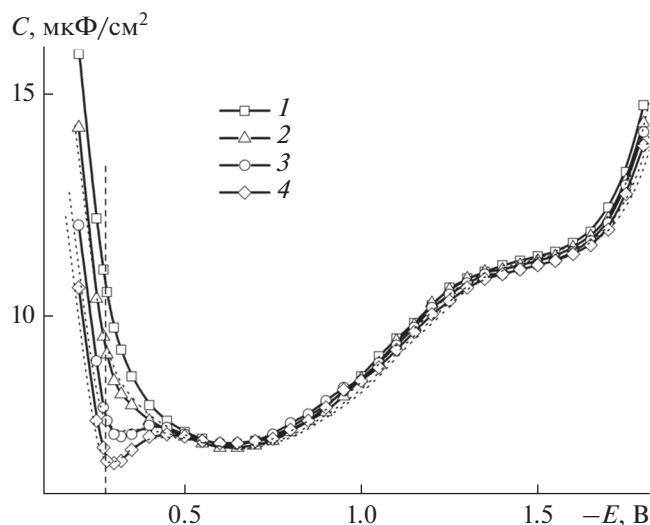
тенциал) с помощью струйчатого электрода определялся потенциал нулевого заряда,  $E_q = 0$ . Значения потенциала струйчатого электрода,  $E_j$ , полученные до и после записи C, E-кривой, совпадали. На (In-Ga) и Hg измерения  $E_j$  и запись C, E-кривых проводились в абсолютно одинаковых экспериментальных и методических условиях. Экспериментальные данные хорошо воспроизводились. Электродом сравнения служил водный насыщенный каломельный электрод (нас. к. э). Скачок потенциала на границе вода/(1-PrOH) был одинаковым и не учитывался. C, E-кривые в 0.25 М растворах LiClO<sub>4</sub> в (1-PrOH) на каждом из металлов измеряли при разных частотах переменного тока (в интервале 220–2200 Гц). Измерения показали, что в (1-PrOH), так же как и в MeOH [1, 2] и EtOH [3], вблизи  $E_j$  и в широкой области потенциалов отрицательнее  $E_j$  частотная дисперсия емкости на исследованных электродах отсутствует. При потенциалах на 60–70 мВ положительнее  $E_j$  на (In-Ga) (в отличие от Hg-электрода) появляется дисперсия емкости, обусловленная растворением электрода.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Характеристики ДЭС Hg- и (In-Ga)-электродов в 1-пропанольных растворах поверхностно-неактивного электролита*

Параметры специфического взаимодействия (In-Ga)-(1-PrOH) удобно оценивать относительно Hg-электрода, обладающего минимальным хемосорбционным взаимодействием с различными растворителями [1–3]. На (In-Ga)- и Hg-электродах в одинаковых экспериментальных условиях при 32°C были определены потенциалы струйчатого электрода и записаны C, E-кривые в 1-пропанольных растворах с различной концентрацией LiClO<sub>4</sub> (рис. 1 и 2). В разбавленных растворах вблизи  $E_j$  на C, E-кривых обоих металлов наблюдается минимум, глубина которого увеличивается по мере разбавления раствора. На (In-Ga)-электроде четкий минимум на C, E-кривых проявляется в 0.02 и 0.012 М растворах LiClO<sub>4</sub> (рис. 2). Потенциал минимума,  $E_{\min}$ , практически совпадает с  $E_j$ . Обе величины не зависят от концентрации электролита. На Hg-электроде, в отличие от (In-Ga), в 0.02 М растворе LiClO<sub>4</sub> минимум слабо выражен и размыт. Четкий минимум проявляется только в 0.012 М растворе LiClO<sub>4</sub>. Потенциал этого минимума практически совпадает с  $E_j$ . Величина  $E_j$  Hg-электрода не зависит от концентрации электролита и для 0.1, 0.05, 0.02 и 0.012 М LiClO<sub>4</sub> составляет 0.272, 0.272, 0.273 и 0.273 В соответственно. Из полученных данных следует, что на (In-Ga)- и Hg-электродах анион ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> поверхностно-неактивен и что минимум на C, E-кривых

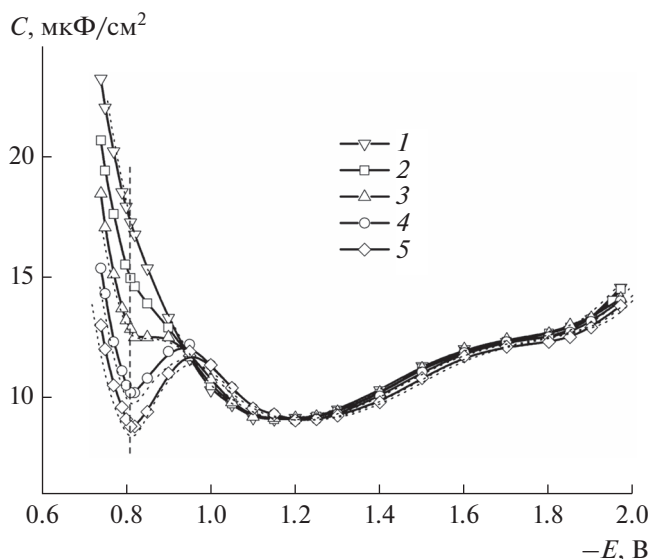




**Рис. 1.** Кривые дифференциальной емкости на Hg-электроде в 1-пропанольных растворах  $\text{LiClO}_4$  различных концентраций, М: 1 – 0.1; 2 – 0.05; 3 – 0.02; 4 – 0.012. Пунктир – расчет по теории ГЧГ на основе данных по емкости в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$ . Вертикальная пунктирная линия соответствует  $E_j$ .

вблизи  $E_j$  обусловлен диффузностью ДЭС, а совпадающие значения  $E_{\min}$  и  $E_j$  соответствуют потенциалу нулевого заряда металла,  $E_{q=0}$  (ПНЗ), не искаженному специфической адсорбцией ионов. Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что влияние концентрации раствора на форму  $C, E$ -кривых вблизи  $E_j$  зависит от природы металла и его взаимодействия с растворителем в плотной части ДЭС. То как изменяется форма  $C, E$ -кривых Hg-электрода на рис. 1 при разбавлении раствора можно связать с влиянием  $2^x$  факторов: 1) с низкими значениями емкости плотной части ДЭС и 2) с ее быстрым ростом вблизи  $q = 0$ . Тот факт, что на (In–Ga)-электроду диффузный минимум на  $C, E$ -кривых начинает проявляться при более высоких концентрациях электролита и оказывается более ярко выраженным (рис. 2), чем на Hg-электроду (рис. 1), указывает на более высокие значения емкости плотной части ДЭС на границе (In–Ga)/(1-PrOH) вблизи ПНЗ по сравнению с границей Hg/(1-PrOH).

В области  $E_{q \ll 0}$  на обоих электродах при уменьшении концентрации  $\text{LiClO}_4$  величина дифференциальной емкости немного снижается на 0.2–0.3 мкФ/см<sup>2</sup> (рис. 1 и 2). Такое поведение дифференциальной емкости непосредственно вытекает из теории ГЧГ при отсутствии специфической адсорбции ионов и впервые было продемонстрировано Грэмом [7]. Таким образом, на исследованных границах раздела катионы  $\text{Li}^+$ , как и анионы  $\text{ClO}_4^-$ , являются поверхностно-неактивными.



**Рис. 2.** Кривые дифференциальной емкости на (In–Ga)-электроду в 1-пропанольных растворах  $\text{LiClO}_4$  различных концентраций, М: 1 – 0.25; 2 – 0.1; 3 – 0.05; 4 – 0.02; 5 – 0.012. Пунктир – расчет по теории ГЧГ на основе данных по емкости в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$ . Вертикальная пунктирная линия соответствует  $E_j$ .

На рис. 1 и 2 также видно, что на обоих электродах в (1-PrOH), по мере отклонения от  $E_j$  в сторону более отрицательных потенциалов, на  $C, E$ -кривых емкость сначала снижается, проходит через минимальное значение, а затем начинает возрастать. Рост емкости на Hg-электроду наблюдается при потенциалах отрицательнее  $-0.7$  В, а на (In–Ga)-электроду при потенциалах отрицательнее  $-1.3$  В. Аналогичное поведение емкости наблюдалось на этих электродах в MeOH [1, 2] и EtOH [3]. Природу этого явления можно объяснить электрострикцией диполей спиртов в плотной части ДЭС. Электрострикция связана с тем, что электрическое поле, напряженность которого увеличивается по мере увеличения отрицательного значения заряда, стремится уменьшить расстояние между разноименно заряженными обкладками в плотной части ДЭС. В результате диполи (1-PrOH) начинают переходить от преимущественно вертикальной к более горизонтальной ориентации, толщина плотного слоя уменьшается, что приводит к росту емкости.

Из-за относительно невысокой диэлектрической постоянной (1-PrOH), значение которой при 25°C составляет 20.1 [8], при расчете характеристик диффузного слоя в (1-PrOH), так же как и в EtOH [3], необходим учет степени диссоциации электролита  $\alpha$ . Отклонение  $\alpha$  от единицы связано с образованием ионных пар. В настоящей работе для расчета  $\alpha$  была использована термодинамическая константа ассоциации  $K_{as}$ , определенная для

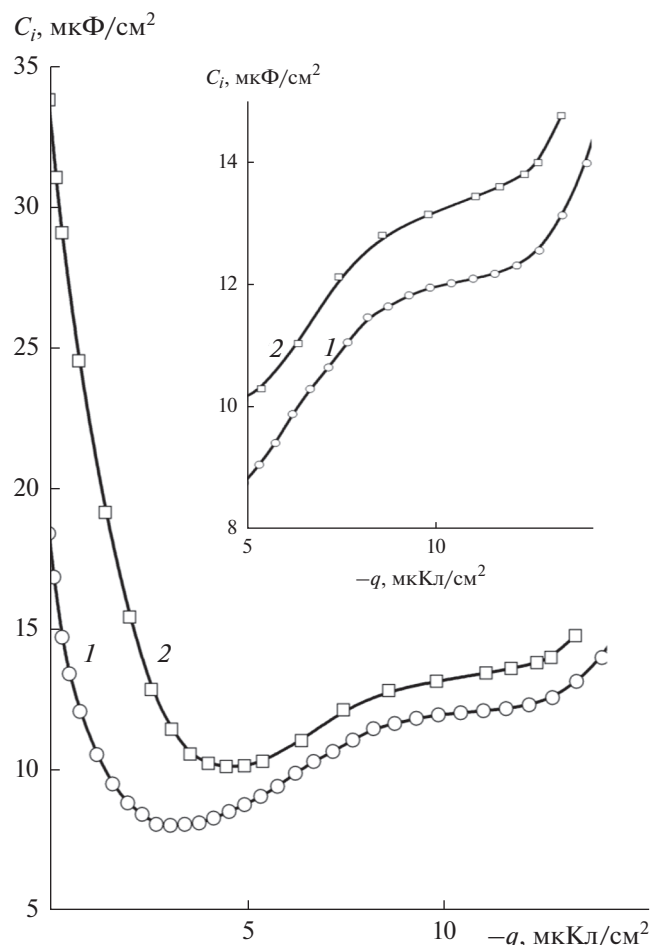


Рис. 3. Зависимости емкости плотной части ДЭС от плотности заряда  $q$  в растворах  $\text{LiClO}_4$  в (1-PrOH) для 1 – Hg-, 2 – (In-Ga)-электродов. Врезка  $C_i, q$ -кривые в области  $q < -5$  мкКл/см<sup>2</sup>.

1-пропанольных растворов  $\text{LiClO}_4$  в работе [9] и равная 128. Значение  $\alpha$  для каждой концентрации электролита,  $c$ , рассчитывалось из уравнения

$$K_{\text{as}} = (1 - \alpha) / \alpha^2 \gamma_{\pm}^2 c. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma_{\pm}$  – средний коэффициент активности электролита. Значение  $\gamma_{\pm}$ , так же как и в [2], приравнивалось к соответствующему значению  $\gamma_{\pm}$  для 1-пропанольных растворов NaI, взятых из [10]. Неучет величины  $\gamma_{\pm}$  приводит к заниженным значениям  $\alpha$ , а значит к завышенным значениям емкости плотной части ДЭС.

Все измерения в настоящей работе проведены при температуре 32°C. Значения диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) при 32°C, необходимые при расчете емкости диффузной части ДЭС, были оценены исходя из эмпирической зависимости  $\epsilon$  от температуры, которая для (1-PrOH) имеет вид [8]:

$$\lg \epsilon = 1.3183 - 0.00293(T - 293.15). \quad (2)$$

Рассчитанное по уравнению (2) значение  $\epsilon$  при 32°C в (1-PrOH) равняется 19.2 (здесь  $T$  – температура в градусах Кельвина).

Для обоих электродов была проведена проверка применимости теории Гуи–Чапмена–Грэма [11–13] (ГЧГ). Из рис. 1 и 2 видно, что для (In-Ga)- и Hg-электродов рассчитанные из  $C, E$ -кривых в 0.1 М растворах  $\text{LiClO}_4$  по методу Грэма [13]  $C, E$ -кривые в растворах различной концентрации близки к соответствующим экспериментальным кривым как вблизи ПНЗ, так и в области больших отрицательных потенциалов. Применимость теории ГЧГ к исследованным границам раздела является дополнительным доказательством поверхностной неактивности  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Li}^+$ -ионов. Отсюда следует, что рассчитанные по теории ГЧГ  $C_i, q$ -кривые (In-Ga)- и Hg-электродов ( $C_i$  – емкость плотной части ДЭС,  $q$  – плотность заряда) не искажены адсорбцией ионов, а их различие отражает специфику контакта этих металлов с молекулами (1-PrOH) в плотной части ДЭС.

На рис. 3 сопоставлены  $C_i, q$ -кривые (In-Ga)- и Hg-электродов в (1-PrOH), рассчитанные по теории ГЧГ [11–13] из соответствующих  $C, E$ -кривых в 0.1 М  $\text{LiClO}_4$ . Плотность заряда рассчитывали интегрированием  $C, E$ -кривых от ПНЗ. Видно, что емкость на (In-Ga)-электроде выше емкости Hg-электрода как вблизи  $q = 0$ , так и в области  $q \ll 0$ . Врезка на рис. 3 показывает область  $q \ll 0$  более подробно. Разность емкостей плотного слоя между (In-Ga)- и Hg-электродами при  $q = -13$  мкКл/см<sup>2</sup> составляет 1.6 мкФ/см<sup>2</sup>, по мере уменьшения отрицательного заряда постепенно снижается и при  $q = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> составляет около 1 мкФ/см<sup>2</sup>, а далее по мере приближения к  $q = 0$  резко увеличивается. Зависимость емкости плотной части ДЭС от природы металла свидетельствует о специфическом взаимодействии металл–(1-PrOH). Отметим, что наблюдаемая на рис. 3 в области  $q \ll 0$  наклонная площадка является отличительной особенностью  $C_i, q$ -кривых в (1-PrOH) по сравнению с MeOH и EtOH, где такая площадка отсутствует и емкость по мере увеличения отрицательного значения  $q$  нарастает более быстро [1, 2].

#### Специфическое взаимодействие (In-Ga)-электрода с молекулами 1-пропанола в плотной части ДЭС

В работах [14–19] нами было установлено, что зависимость  $C_i, q$ -кривых от природы металла в общем случае отражает 2 вклада в специфическое взаимодействие металл–растворитель: хемосорбционный и “физический”. Для количественной оценки параметров хемосорбционного взаимодействия необходимо разделить эти вклады.

В рамках современных представлений о структуре ДЭС, развитых в работах [20–22], емкость плотной части ДЭС  $C_i$  содержит две составляющие. Первая – вклад металла  $C_m$ , обусловленный выходом электронной плотности металла за пределы ионного остова и зазором между ионным остовом и молекулами растворителя. Вторая составляющая – это вклад со стороны раствора  $C_s$ , обусловленный диполями растворителя в плотной части ДЭС и зависимостью их ориентации от  $q$ . Величины  $C_i$ ,  $C_m$  и  $C_s$  связаны уравнением

$$C_i^{-1} = C_m^{-1} + C_s^{-1}. \quad (3)$$

Согласно [14–19], в ряду металлов, контактирующих с одним и тем же раствором, разность обратных емкостей между Hg и металлом М при  $q = \text{const}$ ,  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} = (C_i^{-1})^{\text{Hg}} - (C_i^{-1})^{\text{M}}$ , с учетом уравнения (3) можно представить в виде

$$\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} = \left[ \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} + \Delta_M^{\text{Hg}} C_s^{-1} \right]_{\text{chem}} + \left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}. \quad (4)$$

Здесь слагаемое в квадратных скобках отражает различие на Hg и металле М величин  $C_m$  и  $C_s$ , обусловленное неодинаковым хемосорбционным взаимодействием этих металлов с молекулами растворителя. Слагаемые в квадратных скобках уравнения (4) можно объединить  $[\Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} + \Delta_M^{\text{Hg}} C_s^{-1}]_{\text{chem}} = \left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}}$ , где величина  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}}$  отражает суммарный хемосорбционный вклад в величину  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}$ . Величина  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}$  (второе слагаемое уравнения (4)) отражает неодинаковое “физическое” взаимодействие молекул растворителя с Hg и металлом М, проявляющееся в различном расстоянии ближайшего подхода диполей растворителя к их поверхности ( $d_{\text{M-S}}$ ) при отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель. В области больших отрицательных зарядов  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}} = 0$  и  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{q \ll 0} = \left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}$ . Полученная таким образом величина  $\left( \Delta_M^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}}$  пропорциональна разности расстояний ближайшего подхода диполей растворителя к поверхности Hg и металла М  $\Delta_M^{\text{Hg}} d_{\text{M-S}}$ .

Следует отметить, что для расчета  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривых не требуется предварительно рассчитывать соответствующие  $C_i, q$ -кривые по теории ГЧГ [11–13], а достаточно использовать экспериментальные  $C, q$ -кривые металлов в 0.1 М растворах поверхностно-неактивного электролита. При вычитании из  $C^{-1}, q$ -кривой Hg  $C^{-1}, q$ -кривой метал-

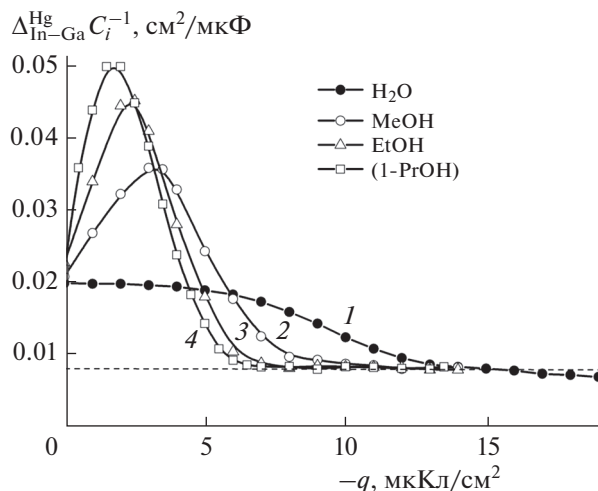


Рис. 4.  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривые в (1-PrOH), H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH.

ла М вклад емкости диффузной части ДЭС сокращается и  $\Delta_M^{\text{Hg}} C^{-1} = \Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}$ . Анализ  $\Delta_M^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривых для растворителей с невысокой диэлектрической постоянной имеет преимущество перед анализом  $C_i, q$ -кривых, так как позволяет избежать ошибок при расчете  $C_i, q$ -кривых по теории ГЧГ, связанных с возможными неточностями оценки степени диссоциации электролита.

На рис. 4 представлена  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}, q$ -кривая, характеризующая специфику контакта (1-PrOH) с (In–Ga) относительно Hg-электрода (кривая 4). Видно, что величина  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}$  в области отрицательных зарядов от  $-14$  до  $q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> практически не зависит от величины заряда. В рамках модельного подхода [16–18] это указывает на отсутствие хемосорбционной специфики контакта Hg и (In–Ga) с (1-PrOH). Диполи (1-PrOH) в интервале зарядов  $-14$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup> ориентированы на Hg и (In–Ga) одинаковым образом. В этой области зарядов  $\left( \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{\text{chem}} = 0$  и, следовательно, в соответствии с уравнением (2),  $\left( \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1} \right)_{q \leq q_1} = \left( \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_m^{-1} \right)_{\text{phys}} = 0.008$  см<sup>2</sup>/мкФ. Эта величина пропорциональна разности расстояний ближайшего подхода диполей (1-PrOH) к поверхности Hg и (In–Ga) и характеризует “физическую” специфику контакта этих металлов с молекулами (1-PrOH) в плотной части ДЭС. Тот факт, что в области  $q \ll 0$  значения  $C_i$  на (In–Ga) выше, чем на Hg (рис. 3), показывает, что диполи (1-PrOH) в плотном слое подходят к поверхности (In–Ga) на более близкое расстояние, чем к поверхности Hg. Как уже отмечалось, природа этого эффекта может быть связана с неодинаковым вы-

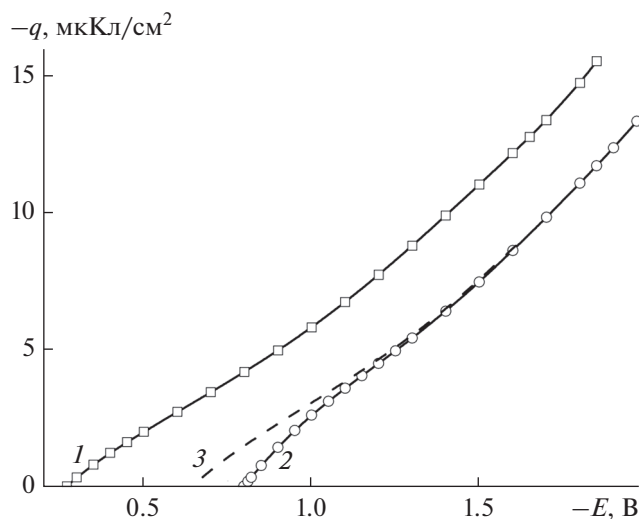


Рис. 5. Зависимости плотности заряда  $q$  от потенциала  $E$  в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$  в (1-PrOH) на 1 – Hg и 2 – (In–Ga), 3 –  $q, E$ -кривая (In–Ga) при отсутствии хемосорбции (1-PrOH).

ходом электронной плотности Hg и (In–Ga) за пределы их ионных остовов, что влияет на некулоновский потенциал взаимодействия металла с молекулами растворителя в плотном слое [14–22].

В области  $q > q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> по мере уменьшения отрицательного значения  $q$  величина  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1}$  превышает значение  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_i^{-1})_{q \leq q_1}$  и начинает существенно зависеть от величины  $q$ : быстро возрастает, проходит через максимум, а затем снижается (рис. 4). Это в рамках модельного подхода [16–18] однозначно свидетельствует о хемосорбционном взаимодействии (In–Ga)–(1-PrOH), энергия которого увеличивается по мере приближения к  $q = 0$  и далее с ростом положительного значения  $q$ . Хемосорбция растворителя связана с донорно-акцепторным взаимодействием кислородного атома в молекуле (1-PrOH), на котором сосредоточен отрицательный заряд с акцепторными уровнями (In–Ga). Таким образом,  $q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup> – это заряд, положительнее которого появляется хемосорбционное взаимодействие (In–Ga)–(1-PrOH). По мере уменьшения отрицательного значения  $q$  в интервале  $q > q_1$  это взаимодействие приводит к дополнительной переориентации молекул (1-PrOH) отрицательным концом диполя к поверхности металла и к возмущению (изменению) поверхностного потенциала металла [14–22]. Специфика контакта (In–Ga)–(1-PrOH) по сравнению с Hg–(1-PrOH) в области плотностей заряда  $q < q_1$  связана со специфическим “физическим” взаимодействием, а в области  $q > q_1$  одновременно и с “физическим” и с хемосорбционным взаимодействием металл–растворитель.

Таким образом, наблюдаемые на рис. 3 в области  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>  $< q \leq 0$  более высокие значения  $C_i$  на (In–Ga), по сравнению с Hg, отражают более близкий подход диполей (1-PrOH) к поверхности (In–Ga) и дополнительную переориентацию диполей растворителя в плотном слое за счет более сильного хемосорбционного взаимодействия (In–Ga)–(1-PrOH).

На рис. 5 сопоставлены  $q, E$ -кривые (In–Ga)- и Hg-электродов в 0.1 М растворе  $\text{LiClO}_4$  в (1-PrOH) в широкой области  $q \leq 0$ . Видно, что  $q, E$ -кривая (In–Ga)-электрода смещена в сторону более отрицательных потенциалов по отношению к  $q, E$ -кривой Hg-электрода. Смещение ПНЗ и связанное с ним смещение  $q, E$ -кривой по оси потенциалов при переходе от Hg к (In–Ga) вызвано изменением работы выхода электрона из металла и скачком потенциала, связанным с хемосорбционным взаимодействием (In–Ga)–(1-PrOH).

Из  $q, E$ -кривых были определены скачки потенциала, количественно характеризующие специфику контакта металл–растворитель на границе (In–Ga)/(1-PrOH) относительно границы Hg/(1-PrOH): 1) разность потенциалов между Hg и (In–Ga) при  $q = 0$ ,  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0} = E_{q=0}^{\text{Hg}} - E_{q=0}^{\text{(In-Ga)}}$  (разность ПНЗ), и при  $q^* = -10$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q^*} = E_{q^*}^{\text{Hg}} - E_{q^*}^{\text{(In-Ga)}}$ , где  $q^*$  – выбранный заряд в области  $q \leq q_1$ , отвечающий отсутствию хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель; 2) разность потенциалов между металлами при  $q = 0$  при отсутствии хемосорбционного взаимодействия (In–Ga)–(1-PrOH):  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0})^\# = \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q^*} + q^* (\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} C_m^{-1})_{\text{phys}}$ ; 3) хемосорбционный скачок потенциала на границе (In–Ga)/(1-PrOH),  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{\text{chem}})_{q=0} = \Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0} - (\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{q=0})^\#$ . Полученные параметры приведены в табл. 1, где видно, что ПНЗ (In–Ga) за счет хемосорбционного скачка потенциала  $(\Delta_{(\text{In-Ga})}^{\text{Hg}} E_{\text{chem}})_{q=0}$  сдвигается на 0.155 В в отрицательную сторону, что указывает на ориентацию хемосорбированных молекул (1-PrOH) отрицательным (кислородным) концом диполя к поверхности металла. Хемосорбированные диполи (1-PrOH) появляются в плотной части ДЭС при зарядах положительнее  $q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup>, а следовательно, в интервале  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>  $< q < 0$  они ориентированы отрицательным концом диполя к отрицательно заряженной поверхности (In–Ga)-электрода, что подтверждает некулоновскую природу их взаимодействия с поверхностью металла. На рис. 5 приведена  $q, E$ -кривая (In–Ga) при отсутствии хемосорбции (1-PrOH) (кривая 3). Отклонение кривой 3 от кривой 1 по оси потен-

**Таблица 1.** Сопоставление параметров ДЭС на (In–Ga)-электроде в растворе поверхностно-неактивного электролита в (1-PrOH), воде, MeOH и EtOH

| Растворитель          | $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0}$ , В | $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q^*}$ , В | $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$ , см <sup>2</sup> /мкФ | $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\# = (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el}$ , В | $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ , В |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| (1-PrOH)              | 0.545                               | 0.31                                | 0.008                                                            | 0.39                                                                            | 0.155                                        |
| H <sub>2</sub> O [16] | 0.48                                | 0.28                                | 0.0075                                                           | 0.39                                                                            | 0.09                                         |
| MeOH [2]              | 0.53                                | 0.31                                | 0.008                                                            | 0.39                                                                            | 0.14                                         |
| EtOH [3]              | 0.54                                | 0.31                                | 0.008                                                            | 0.39                                                                            | 0.15                                         |

Для MeOH, EtOH и (1-PrOH)  $q^* = -10$  мкКл/см<sup>2</sup>, для воды  $q^* = -15$  мкКл/см<sup>2</sup>.

циалов вызвано изменением работы выхода электрона из металла при переходе от Hg к (In–Ga). Отклонение экспериментальной  $q, E$ -кривой (In–Ga) (кривая 2) от кривой 3 характеризует изменение хемосорбционного скачка потенциала растворителя с изменением плотности заряда электрода. Согласно [14–17, 19], величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$  соответствует величине “исправленной разности электрохимических работ выхода электрона” из Hg и (In–Ga)  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el}$  (где  $e_0$  – заряд электрона). Значение  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e)_{el}$  не зависит от природы растворителя (табл. 1) и близко к величине разности работ выхода электрона из Hg и In в вакуум, которая составляет 0.42 эВ [24].

*Специфическое взаимодействие  
(In–Ga)–растворитель  
в ряду вода, MeOH, EtOH и (1-PrOH)*

На рис. 4  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1} \cdot q$ -кривая в (1-PrOH) сопоставлена с аналогичными кривыми в воде, MeOH [2] и EtOH [3]. Видно, что замена водородного атома на радикал при переходе от воды к MeOH и дальнейшее увеличение длины радикала в ряду спиртов смещает окно зарядов  $q \leq q_1$ , в котором отсутствует хемосорбционное взаимодействие металл–растворитель, в область менее отрицательных  $q$ . Для воды это интервал плотностей зарядов от  $-19$  до  $-13$  мкКл/см<sup>2</sup>, для MeOH от  $-14$  до  $-9$  мкКл/см<sup>2</sup> для EtOH от  $-14$  до  $-7$  мкКл/см<sup>2</sup> для (1-PrOH) от  $-13$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>. Интервалы не только смещаются, но и перекрываются, что позволяет проследить за поведением величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  в широкой области плотностей зарядов. Из табл. 1 и рис. 4 видно, что значения  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys} = (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1})_{q \leq q_1}$ , полученные в (1-PrOH), близки к соответствующим значениям в воде, MeOH [2] и EtOH [3]. Таким образом, величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  практически не меняется в

интервале зарядов от  $-19$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>. Горизонтальная пунктирная линия на рис. 4 показывает среднее значение  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  в воде и спиртах. Совокупность результатов, полученных нами на (In–Ga) в воде, MeOH [2], EtOH [3] и (1-PrOH), подтверждает вывод о том, что величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  является характеристикой металла, которая слабо зависит как от плотности заряда, так и от химической природы растворителя, и в первом приближении может рассматриваться как константа (табл. 1). Учет  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$  необходим для правильного расчета хемосорбционного скачка потенциала в плотном слое, который является количественной мерой лиофильности металла по отношению к растворителю.

Из табл. 1 также следует, что полученные в (1-PrOH) значения скачков потенциала, характеризующих физическую специфику контакта металл/растворитель:  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q^*}$  и  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$ , близки к соответствующим значениям в воде [16], MeOH [2] и EtOH [3]. Это подтверждает отсутствие хемосорбционного взаимодействия (In–Ga) с этими растворителями в области  $q \leq q_1$  и показывает, что величины  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q^*}$  и  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$ , как и  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_m^{-1})_{phys}$ , зависят только от химической природы (In–Ga). Отметим, что величина  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$  является важной характеристикой металла и соответствует величине “исправленной разности электрохимических работ выхода электрона” из Hg и металла M  $(\Delta_M^{Hg} W_e/e_0)_{el}$  [16, 17, 23]. Высокая точность определения величины работы выхода электрона из Hg в вакуум,  $W_e^{Hg}/e_0 = 4.5$  В [24, 25], и величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el} = (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{q=0})^\#$  (табл. 1) позволяет с высокой точностью определять значение работы выхода электрона из (In–Ga) по соот-

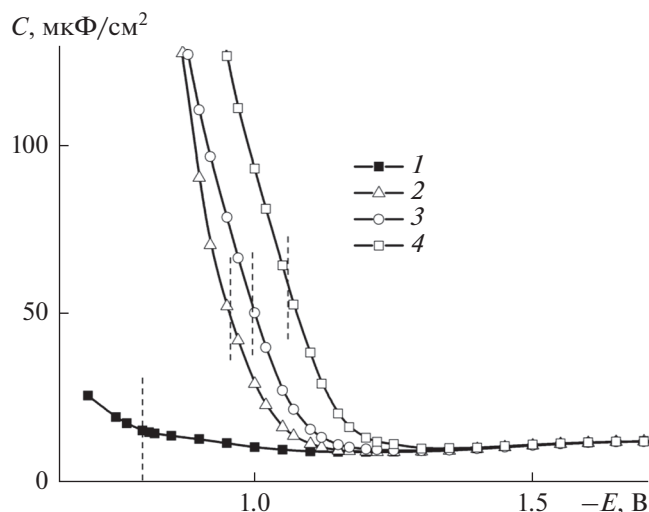


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости на (In-Ga)-электроде в 0.1 М (1-PrOH)-растворах: 1 – LiClO<sub>4</sub>, 2 – LiCl, 3 – LiBr, 4 – LiI. Вертикальные пунктирные линии соответствуют E<sub>j</sub>.

ношению  $W_e^{(In-Ga)}/e_0 = W_e^{Hg}/e_0 + (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} W_e/e_0)_{el} = 4.11$  В. Полученный результат хорошо согласуется с величиной работы выхода электрона из индия в вакуум, которая составляет 4.08 эВ [26].

Как видно из рис. 4, в области зарядов  $q > q_1$  в воде, MeOH, EtOH, как и в (1-PrOH), наблюдается быстрый рост значений  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}$  по сравнению с значениями  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1})_{q \leq q_1}$ , что указывает на хемосорбционное взаимодействие (In-Ga)–растворитель в плотной части ДЭС. Значения  $q_1$  зависят от природы растворителя и в ряду вода, MeOH, EtOH и (1-PrOH) составляют –13, –9, –7 и –6 мкКл/см<sup>2</sup> соответственно. Из  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривых можно рассчитать хемосорбционный скачок потенциала по соотношению  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0} = \int_{q_1}^{q=0} [\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1} - (\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1})_{q \leq q_1}] dq$ . Полученные таким способом значения  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$  В воде, MeOH, EtOH и (1-PrOH) находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями, полученными из  $q, E$ -кривых (табл. 1). Из табл. 1 видно, что переход от воды к спиртам при  $q = 0$  сопровождается ростом величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ , что коррелирует с ростом донорного числа растворителя (Д.Ч. H<sub>2</sub>O = 18, Д.Ч. MeOH = 19, Д.Ч. EtOH = 19.6, Д.Ч. PrOH = 19.8 [27]). При переходе от воды к MeOH наблюдается более значительный рост величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$  с ростом Д.Ч. Углеродный радикал в молекуле MeOH, являясь до-

нором электронной плотности, увеличивает электронную плотность на кислородном атоме, что способствует усилению хемосорбционного взаимодействия (In-Ga)–растворитель. С ростом длины алифатического радикала в ряду спиртов вклад этого эффекта нарастает медленно, что приводит к медленному росту величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$ . С ростом длины радикала могут также усиливаться эффекты, препятствующие хемосорбции растворителя на поверхности металла.

Из рис. 4 видно, что в ряду рассмотренных растворителей при замене водородного атома на радикал и увеличении его длины закономерно сдвигается заряд  $q_1$ , соответствующий началу хемосорбции растворителя на (In-Ga), и меняется характер  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -зависимости. В водных растворах хемосорбция растворителя на (In-Ga) начинает проявляться уже при зарядах положительнее  $q_1 = -13$  мкКл/см<sup>2</sup>, а  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривая в области хемосорбции имеет пологий характер. При переходе к MeOH заряд начала хемосорбции  $q_1$  сильно сдвигается в сторону менее отрицательных зарядов, составляет –9 мкКл/см<sup>2</sup>, при этом  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривая в области хемосорбции становится более крутой и проходит через максимум. Увеличение длины радикала при переходе к EtOH и далее к (1-PrOH) еще сильнее сдвигает заряд  $q_1$  в сторону менее отрицательных зарядов, при этом крутизна  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -зависимости и значение в максимуме возрастает.

Такое поведение  $\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} C_i^{-1}, q$ -кривых, по-видимому, связано с тем, что при переходе от воды к спиртам существенно снижается интермолекулярное взаимодействие диполей плотного слоя с ближайшими диполями объема раствора. Замена H-атома в молекуле воды на радикал при переходе к спиртам приводит к существенному снижению количества водородных связей в единице объема. Неспособность радикала в молекуле спирта к образованию интермолекулярной водородной связи обуславливает стремление объема раствора ориентировать поверхностные диполи спирта положительным концом по направлению к металлу, что препятствует хемосорбционному взаимодействию металл–растворитель. Поэтому хемосорбция MeOH начинает проявляться при значительно менее отрицательных плотностях заряда, чем в воде. Увеличение длины радикала при переходе от MeOH к EtOH и далее к (1-PrOH) усиливает ориентирующее влияние диполей объема раствора по отношению к поверхностным диполям и способствует дальнейшему сдвигу  $q_1$  в сторону менее отрицательных значений. Это замедляет рост величины  $(\Delta_{(In-Ga)}^{Hg} E_{chem})_{q=0}$  с ростом

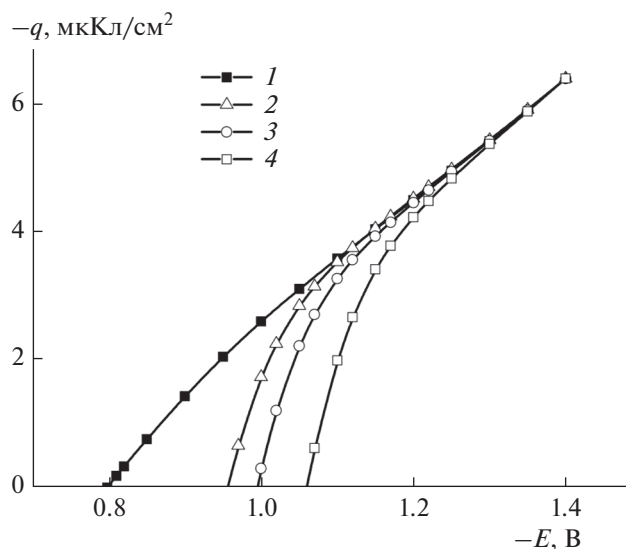


Рис. 7. Зависимости плотности заряда  $q$  от потенциала  $E$  для (In–Ga)-электрода в (1-PrOH)-растворах: 1 – LiClO<sub>4</sub>, 2 – LiCl, 3 – LiBr, 4 – LiI.

Д.Ч. в ряду спиртов (табл. 1) по мере увеличения длины радикала.

#### Специфическая адсорбция галогенид ионов из 0.1 М растворов на границе (In–Ga)/(1-PrOH)

$C, E$ -кривые и потенциалы струйчатого электрода для границы (In–Ga)/(1-PrOH) в 0.1 М растворах LiClO<sub>4</sub>, LiCl, LiBr и LiI приведены на рис. 6. При переходе от поверхностно-неактивного электролита к LiCl, LiBr и LiI потенциал струйчатого электрода смещается в отрицательную сторону, а дифференциальная емкость возрастает, что указывает на специфическую адсорбцию анионов Hal<sup>–</sup> (Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> и I<sup>–</sup>).

Зная заряд в растворе LiClO<sub>4</sub> при потенциале слияния  $C, E$ -кривых, методом обратного интегрирования были рассчитаны  $q, E$ -кривые в растворах, содержащих ионы Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> и I<sup>–</sup> (рис. 7). Из  $q, E$ -кривых были определены значения  $(E_{q=0})^{\text{Hal}}$ , которые находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями  $E_j$ .

Количественно об адсорбции Hal<sup>–</sup> на границе (In–Ga)/(1-PrOH) судили по смещению ПНЗ в

Таблица 2. Адсорбционные скачки потенциала на (In–Ga)-электроде в (1-PrOH) при  $q = 0$  в присутствии ионов Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> и I<sup>–</sup> (0.1 М)

| $(-E_{\text{ads}})_{q=0}, \text{ В}$ |                 |                |
|--------------------------------------|-----------------|----------------|
| Cl <sup>–</sup>                      | Br <sup>–</sup> | I <sup>–</sup> |
| 0.157                                | 0.195           | 0.26           |

0.1 М растворах LiCl, LiBr и LiI  $(E_{q=0})^{\text{Hal}}$  относительно ПНЗ в 0.1 М растворе поверхностно-неактивного электролита  $(E_{q=0})^{\text{inact}}$ :

$$(E_{\text{ads}})_{q=0} = (E_{q=0})^{\text{inact}} - (E_{q=0})^{\text{Hal}}. \quad (5)$$

Значения  $(E_{\text{ads}})_{q=0}$ , рассчитанные по уравнению (5), приведены в табл. 2. Видно, что на границе (In–Ga)/(1-PrOH) поверхностная активность галоидных ионов растет в последовательности Cl<sup>–</sup> < Br<sup>–</sup> < I<sup>–</sup>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что изменение химической природы электрода при переходе от границы раздела Hg/(1-PrOH) к (In–Ga)/(1-PrOH) сопровождается ростом емкости плотной части ДЭС как в области больших отрицательных плотностей заряда ( $q < q_1 = -6$  мкКл/см<sup>2</sup>), так и вблизи  $q = 0$ .

В области  $q \leq -6$  мкКл/см<sup>2</sup> (от  $-14$  до  $-6$  мкКл/см<sup>2</sup>) проявляется “физическая” специфика контакта, связанная с различным некулоновским взаимодействием Hg и (In–Ga) с поверхностными диполями (1-PrOH) из-за неодинакового выхода электронной плотности металлов за пределы их ионных остовов. Это приводит к более близкому подходу диполей (1-PrOH) к поверхности (In–Ga), по сравнению с Hg, в плотной части ДЭС и вносит дополнительный вклад в “металлическую” составляющую емкости  $C_m$ .

В области  $q > -6$  мкКл/см<sup>2</sup> к “физической” специфике контакта добавляется хемосорбционное взаимодействие (In–Ga)–(1-PrOH), приводящее к дополнительной (по сравнению с Hg) переориентации диполей (1-PrOH) в плотном слое отрицательным концом диполя к поверхности металла за счет донорно-акцепторного взаимодействия кислородного атома в молекуле (1-PrOH) с (In–Ga).

Показано, что замена водородного атома на радикал и увеличение его длины при переходе от воды к алифатическим спиртам меняет характер зарядовой зависимости параметров ДЭС, отражающих хемосорбционную специфику контакта металл–растворитель. Причина этого связана со стремлением диполей объема раствора ориентировать поверхностные диполи спиртов положительным концом к поверхности металла. Показано также, что длина радикала в молекуле алифатического спирта не влияет на параметры, характеризующие “физическую” специфику контакта металл/растворитель, но изменяет окно зарядов, в котором эти параметры регистрируются.

Получены параметры, характеризующие специфическую адсорбцию галоид-анионов на границе (In–Ga)/(1-PrOH). Показано, что поверх-

ностная активность анионов растет в последовательности  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емец, В.В. Структура двойного электрического слоя на металлах подгруппы галлия в метанольном растворе поверхностно-неактивного электролита. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 1183. [Emets, V.V., Electrical double layer structure at the gallium metals in a methanol solution of a surface-inactive electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 1097.]
2. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Эффекты неодинакового подхода диполей метанола к поверхности ртути и к поверхности металлов подгруппы галлия. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 1104. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., The effects of unequal approach of the methanol dipoles to the surfaces of mercury and the gallium group metals, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 1025.]
3. Емец, В.В. Модельное описание структуры двойного электрического слоя на ртути и металлах подгруппы галлия в этанольном растворе поверхностно-неактивного электролита. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 1189. [Emets, V.V., Modeling description of the electrical double layer structure at mercury and the gallium metals in an ethanol solution of a surface-inactive electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 1103.]
4. Jurkiewicz-Herbich, M., Muszalska, A., Mohamed, M., and Jastrzebska, J., Analysis of the differential capacity of the mercury | simple alcohol solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 370, p. 165.
5. Вязртныу, М.Г., Пальм, У.В. Изучение строения двойного электрического слоя на висмуте в 1-пропаноле. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 311.
6. Григорьев, Н.Б., Фатеев, С.А., Багоцкая, И.А. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве In–Ga в воде и ацетонитриле. I. Влияние состава раствора на строение двойного электрического слоя в воде. *Электрохимия*. 1972. Т. 8. С. 1525.
7. Grahame, D.C., Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, p. 4819.
8. Barthel, J., Wachter, R., and Gores, H.J., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. by V.E. Conway and J.O'M. Bockris. N.Y.: Plenum. Publ. Corp., 1979. no. 13, p. 1.
9. Вязртныу, М.Г., Пальм, У.В. Строение двойного электрического слоя на висмуте в алифатических спиртах. *Электрохимия*. 1979. Т. 15. С. 591.
10. Измайлов, Н.А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1976. 488 с. [Izmailov, N.A., *Electrochemistry of solutions* (in Russian), M.: Khimiya, 1976. 488 p.]
11. Gouy, G., Sur la contribution de la charge électrique à la surface d'électrolyte, *J. Phys. et Radium.*, 1910, vol. 9, p. 457.
12. Chapman, D., A contribution of the charge to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 1913, vol. 25, p. 475.
13. Grahame, D., The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 1947, vol. 41, p. 441.
14. Emets, V.V. and Damaskin, B.B., Chemisorption interaction of liquid electrodes of gallium and In–Ga, Cd–Ga and Tl–Ga alloys with solvents in a wide range of their donor numbers, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, p. 191.
15. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Строение двойного электрического слоя на металлах подгруппы галлия в различных растворителях с учетом электронной модели металлов. *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 117. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Electrical double-layer structure on metals of the gallium subgroup in various solvents that takes into account the metal electronic configuration, *Russ. J. Electrochem.*, 1995, vol. 31, p. 103.]
16. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Эффекты специфического взаимодействия металла с растворителем и составляющие адсорбционного скачка потенциала. *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 787. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Phenomenon of the specific interaction of metal with solvent and constituents of the adsorption potential drop, *Russ. J. Electrochem.*, 1995, vol. 31, p. 722.]
17. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Составляющие адсорбционного скачка потенциала на Ga- и In–Ga-электродах в трех растворителях с учетом гидрофильности монокристаллической грани Ag(111). *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 1146. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., The components of the adsorption potential drop at the Ga and In–Ga electrodes in three solvents: A calculation with allowance for hydrophilicity of the Ag(111) single crystal face, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 1062.]
18. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Модифицированная модель контакта металл/растворитель с учетом гидрофильности монокристаллической грани Ag(111). Анализ емкости плотной части двойного электрического слоя на ртути, галлии и сплаве индий–галлий в трех различных растворителях. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 1424. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., A modified model for the metal/solution interface, allowing for hydrophilicity of the Ag(111) single crystal face: An analysis of the capacitance intrinsic to the compact part of the electrical double layer at mercury, gallium, and an indium–gallium alloy in three different solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 1313.]



19. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Разность обратных емкостей между ртутью и металлами подгруппы галлия (Ga, In–Ga, Tl–Ga) при отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель в водных растворах сульфатов лития, натрия и калия. *Электрохимия*. 1999. Т. 35. С. 551. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Difference between reciprocal capacitances on mercury and the gallium subgroup metals (Ga, In–Ga, Tl–Ga) in the absence of the metal-solvent chemisorption interaction in aqueous solutions of sulfates of lithium, sodium, and potassium, *Russ. J. Electrochem.*, 1999, vol. 35, p. 499.]
20. Amokrane, S. and Badiali, J.P., A new analysis of the differential capacitance of an ideally polarized electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 266, p. 21.
21. Amokrane, S. and Badiali, J.P., A model for the determination of the distance of closest approach of a solvent molecule to a metal surface – application to a silver electrode, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, p. 39.
22. Amokrane, S. and Badiali, J.P., A new analysis of the differential capacitance of an ideally polarized electrode. Part II. Non aqueous solvents, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 297, p. 377.
23. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б., Казаринов, В.Е. Разность потенциалов нулевого заряда при отсутствии хемосорбционного взаимодействия металл–растворитель между ртутью и металлами подгруппы галлия в различных растворителях. *Электрохимия*. 1999. Т. 35. С. 558. [Emets, V.V., Damaskin, B.B., and Kazarinov, V.E., Difference between potentials of zero charge in the absence of the metal-solvent chemisorption interaction of mercury and metals of the gallium subgroup in different solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 1999, vol. 35, p. 505.]
24. Фрумкин, А.Н. Потенциалы нулевого заряда, М.: Наука, 1982. 259 с. [Frumkin, A.N., *Zero-Charge Potentials* (in Russian), М.: Nauka, 1982. p. 259.]
25. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001. 623 с. [Damaskin, B.B., Petrii, O.A., and Tsirlina, G.A. *Electrochemistry* (in Russian), М.: Khimiya, 2001. 623 p.]
26. Trasatti, S., Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. II. Potential of zero charge and “electrochemical” work function, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 33, p. 351.
27. Карапетьян, Ю.А., Эйчис, В.Н. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*, М.: Химия, 1989. С. 252. [Karapetyan, Yu.A. and Eichis, V.N. *Physical and chemical properties of electrolyte non-aqueous solutions* (in Russian), М.: Khimiya, 1989. p. 252.]

УДК 544.6

## О РОЛИ ДИОКСИДА ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРАТОВ ПРИ НИЗКИХ рН<sup>1</sup>

© 2022 г. Д. В. Конев<sup>a, b, \*</sup>, О. А. Гончарова<sup>a, b</sup>, Ю. В. Толмачев<sup>c, d</sup>, М. А. Воротынцев<sup>a, \*\*</sup><sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия<sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>d</sup>Университет Массачусеттса, Амхерст, МА, США

\*e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

\*\*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 29.04.2022 г.

Для изучения закономерностей электровосстановления хлоратов в сильноокислых водных растворах проведен электролиз 12.5 мМ раствора хлората натрия в 8 М серной кислоте при потенциостатическом режиме предельного катодного тока. Проводились периодические измерения оптического спектра раствора, в котором доминирующий вклад давал диоксид хлора ClO<sub>2</sub>. Установлено, что изменение во времени как проходящего тока, так и концентрации диоксида хлора происходит по одному и тому же закону, отвечающему автокаталитическому редокс-медиаторному механизму процесса. Показано, что в интервале времени, когда ток проходит через острый максимум, типичный для такого механизма, концентрация диоксида составляет значительную часть полной концентрации атомов хлора в системе, т.е. этот компонент играет ключевую роль в ходе процесса электровосстановления хлората. Обнаружено практически полное преобразование исходного хлората в хлорид.

**Ключевые слова:** проточные редокс-батареи, многоэлектронные окислители, восстановление хлората, редокс-медиаторный режим, автокатализ

**DOI:** 10.31857/S0424857022110081

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы электровосстановления анионов были одним из многочисленных интересов профессора Петрия [1–8]. В последние несколько лет началась разработка практических источников тока, основанных на электровосстановлении анионов, в частности проточных батарей. В отличие от традиционных первичных химических источников тока с твердыми электроактивными материалами проточные батареи дают возможность независимым образом варьировать мощность и емкость энергоустановки, а также осуществлять быстрый механический перезаряд энергозапаса путем замены раствора реагента в его резервуаре. Известным недостатком проточных батарей является кроссовер электроактивных компонентов между растворами в камерах положительного и отрицательного электродов, приводящий к постепенному изменению составов этих растворов

и к саморазряду. В связи с этим особый интерес для использования в проточных батареях представляют окислители, которые являются анионами в заряженной форме, так как интенсивность их кроссовера на анод может быть значительно понижена при использовании химически устойчивых катион-обменных мембран типа Нафiona [9].

В качестве отрицательно-заряженных окислителей для проточных батарей рассматривались перманганат [10–12], хромат [13–15], феррицианид [16–18] и другие [19, 20] анионные комплексы металлов. В большинстве случаев восстановителем для вышеперечисленных систем служит металл (например, цинк или литий) или водород, которые имеют, как правило, гораздо более высокую удельную емкость в расчете на 1 л или 1 кг вещества. Следовательно, плотность хранимой энергии в таких системах будет в значительной степени определяться полуреакцией положительного электрода, а именно растворимостью компонентов реагирующей на нем редокс-пары и количеством переносимых электронов при перехо-

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

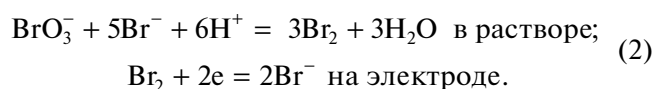
де от окисленной формы к восстановленной. Для мобильных и транспортных приложений этот параметр (удельная энергия) критически важен, поэтому поиск эффективных пар окислитель—продукт окисления для положительного электрода не теряет актуальности [21–24].

По этим причинам среди всех изучавшихся и, видимо, потенциально применимых водных многоэлектронных окислителей занимают лидирующие позиции растворы галогенатов легких щелочных и щелочноземельных металлов [9]. Так, раствор бромата лития предельной концентрации (около 9 М при 20°C [9]) при полной конверсии в бромид по реакции



способен обеспечить редокс-емкость катодного полуэлемента около 780 А-ч/кг раствора [9] или 1400 А-ч/л раствора [25], что существенно выше, чем удельный заряд чистого  $\text{LiFePO}_4$ , который составляет 158 А-ч/кг.

Критическое препятствие для применения броматов в источниках тока — отсутствие их электроактивности на поверхности электрода в нужном интервале потенциалов — удалось преодолеть за счет эффективного *редокс-медиаторного автокатализа* с участием бром/бромидной редокс-пары [9, 25, 26]:

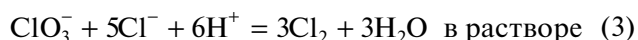


Развитие теоретических представлений об этом механизме восстановления броматов в кислых средах [26–29], подтвержденных позднее экспериментальными исследованиями этого процесса на вращающемся дисковом электроде [30] и на микроэлектродах [31], открыло путь к применению этой реакции в качестве катодной в комбинациях с водородным газодиффузионным [32, 33] и ион-металлическим цинковым анодом [34] в ячейках новых гибридных источников тока с высокой плотностью хранимой энергии.

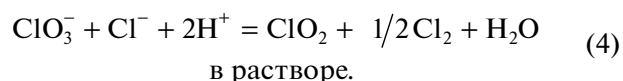
Аналогичная система на основе соединений хлора с участием солей хлорноватой кислоты — хлоратов — выглядит еще более перспективной для использования в катодных полуреакциях генераторов тока по сравнению с броматной, поскольку соответствующие реагенты и продукты имеют еще более высокую растворимость и редокс/потенциал [9], а также гораздо более доступны и дешевы. Так как хлорат-анион — аналогично бромат-аниону — не реагирует в нужном интервале потенциалов даже на электродах, модифицированных каталитически активными веществами, основная надежда возлагается на редокс-медиаторный механизм его восстановления на основе подходящей редокс-пары  $\text{Ox/Red}$ , спо-

собной подвергаться быстрым переходам между ее  $\text{Red}$  и  $\text{Ox}$  компонентами даже на электродах из дешевых (например, углеродных) материалов без их специальной дорогостоящей модификации и обладающей достаточно высоким стандартным потенциалом.

В качестве очевидного кандидата выступает аналог пары  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ , на которой основан процесс восстановления бромат-иона (2), т.е. пара  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Однако анализ литературных данных по кинетике восстановления хлорат-аниона показывает, что хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  является гораздо менее химически активным окислителем, чем бромат-анион  $\text{BrO}_3^-$ . В частности, химическая стадия медиаторного цикла на основе редокс-пары  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  (2) проходит в кислых водных растворах с очень большой скоростью уже при концентрации протонов порядка 1 М [35], тогда как константа скорости аналогичной реакции для соединений хлора:



меньше по величине на несколько десятичных порядков [35]. Из-за этого при тех же рН раствора восстановление хлората практически не происходит, и для ускорения процесса приходится существенно увеличивать концентрацию кислоты и, следовательно, активность протонов [35–40]. В частности, экспериментальные исследования кинетики реакции между хлорат- и хлорид-анионами [35–37, 40] проводились в основном при концентрациях сильной кислоты (серной или хлорной) не ниже 3 М. В результате было установлено, что этот процесс, который проходит через цепочку элементарных стадий, может проходить как по аналогии со сценарием (2) с образованием хлора в качестве основного стабильного продукта реакции (3) [35], так и по альтернативному механизму с образованием *смеси* продуктов — молекулярного хлора и диоксида хлора [36, 37, 40]:



Методом радиоактивных изотопов было доказано [36], что основная часть атомов хлора прореагировавшего хлората переходит в результате реакции в диоксид хлора, а атомы хлора хлорида — в молекулярный хлор. С этой особенностью процесса связана его стехиометрия — отношение 2 : 1 между концентрациями диоксида хлора и молекулярного хлора.

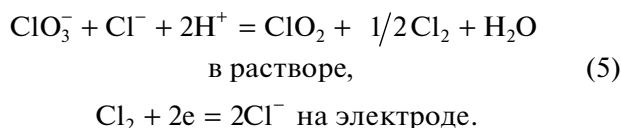
Следует отметить, что указанные исследования реакций между хлоратом и хлоридом проводились в объеме раствора, т.е. в отсутствие электрода, который также может вносить изменения в механизм процесса, особенно при пропускании тока, тогда как именно такая ситуация должна

быть реализована в ходе восстановления хлората внутри разрядного устройства источника тока.

В условиях прохождения процесса по схеме (3) можно ожидать, что механизм хлоратного процесса будет представлять аналог броматного – цикл (2) из химической и электрохимической стадий, поскольку реакция восстановления молекулярного хлора проходит даже на немодифицированных электродах из углеродных материалов [41, 42]. Напротив, при выполнении реакционной схемы (4) глобальный механизм процесса может стать совершенно другим, поскольку имеются данные о том, что  $\text{ClO}_2$  тоже может быть *электрохимически активным*, по крайней мере при концентрациях кислоты на уровне несколько М [43–49].

Следует подчеркнуть, что наличие или отсутствие электроактивности диоксида хлора играет принципиально важную роль при прохождении глобального процесса по реакционной схеме (4).

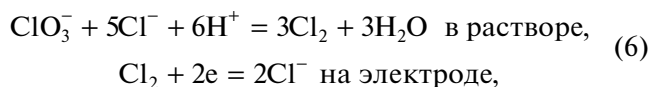
Если  $\text{ClO}_2$ , полученный в результате химической стадии процесса (4), не *восстанавливается* на электроде в условиях эксперимента, то будет реализовываться схема (5):



Следует подчеркнуть, что в отличие от броматного процесса (2) и его аналога для хлоратного процесса на основе стадии (3), который относятся к *автокаталитическим* медиаторным циклам (ЕС" механизм [26]), схема (5) представляет пример редокс-медиаторного *катализа*, т.е. ЕС' механизма, при котором концентрация каталитической редокс-пары  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  будет оставаться *постоянной*, поскольку основной реагент – хлорат-анион – будет превращаться в *инертный продукт* – в  $\text{ClO}_2$ , который будет накапливаться по мере прохождения глобального процесса (5), возможно, с его последующим превращением за счет дальнейших химических стадий.

Напротив, наличие у  $\text{ClO}_2$  *способности восстанавливаться на электроде* запуская бы совершенно другой электрохимический механизм – *редокс-медиаторного автокатализа*, т.е. ЕС" механизм [25–29], при котором количество каталитически активного компонента системы  $\text{ClO}_2$  *растет во времени* за счет превращения в него основного реагента – в данном случае хлората.

Альтернативный вариант – цикл (6) из реакций (3) внутри раствора и электровосстановления хлора на электроде (5):



также относится к тому же ЕС" механизму – *редокс-медиаторному автокатализу*, но на основе *другой медиаторной редокс-пары*.

К настоящему времени процесс восстановления хлоратов с участием электрохимических стадий практически не изучен – в отличие от многочисленных исследований этого процесса по чисто химическому механизму. В то же время изучение подобного комбинированного механизма представляет необходимый предварительный этап для создания источников тока на основе хлоратной реакции. Ввиду электрохимической инертности хлорат-аниона в нужном для источников тока интервале потенциалов его использование для этой цели требует наличия достаточно быстро функционирующего редокс-медиаторного цикла, например, на основе схемы (5) или схемы (6). В качестве первого шага необходимо выяснить, возможно ли восстановление хлорат-аниона *в условиях электролиза*, т.е. при пропускании предельного катодного тока через его раствор, и до какой степени окисления атомов хлора будет проходить этот процесс.

Цель работы заключается в экспериментальном изучении возможности электрохимического восстановления хлорат-аниона в серноокислом электролите и определения глубины этого процесса, а также установлении роли интермедиатов (соединений хлора в более низких степенях окисления) в этом процессе. Для ее достижения проведен восстановительный электролиз хлората натрия в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами в условиях спектрофотометрического мониторинга состава электролита.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Экспериментальная установка

Реакция электровосстановления хлората проводилась в электрохимической ячейке авторской конструкции [50] на основе кварцевой спектрофотометрической кюветы (Hellma) с поперечным квадратным сечением ( $1 \text{ см}^2$ ) с объемом камеры рабочего электрода 4.0 мл, из которых 2.5 мл были заполнены раствором. В качестве рабочего электрода служила платиновая сетка с площадью 2 см, имевшая размер ячейки  $\sim 0.4 \text{ мм}$  и набранная из проволоки 0.1 мм. Вспомогательном электродом служила платиновая фольга, погруженная в 8 М раствор серной кислоты, который был отделен от рабочего раствора двойной перегородкой из специального стекла.

Хлоридсеребряный электрод сравнения в контакте с насыщенным раствором KCl (потенциал по отношению к с.в.э.: +198 мВ) был отделен от основного раствора двойной перегородкой (double frit), где промежуточное отделение между перегородками было заполнено 8 М серной кисло-

той. Все значения потенциалов ниже даны против с.в.э. Использовался также дополнительный индикаторный электрод: платиновая проволока с диаметром 1 мм и длиной 4 см, погруженная в раствор камеры рабочего электрода, который функционировал в режиме разомкнутой цепи.

#### *Подготовка*

Рабочая камера была заполнена 8 М раствором серной кислоты. Была снята фоновая ЦВА на индикаторном электроде со скоростью развертки 0.5 В/с. После этого в рабочий раствор было добавлено 7.8 мкл 4 М раствора  $\text{NaClO}_3$  для достижения в камере 12.5 мМ концентрации хлората. Была измерена многократная ЦВА с теми же параметрами, которая показала наличие новой волны восстановления в области потенциалов ниже +0.6 В с.в.э.

В соответствии с целью проведения электролиза раствора был выбран потенциал +0.25 В с.в.э. для восстановления хлората в потенциостатическом режиме, так как при этом потенциале ток восстановления хлората отвечает его диффузионному пределу, тогда как вклад в ток за счет параллельного процесса выделения водорода является допустимо малым.

#### *Электролиз раствора хлората и измерение спектров*

Электролиз проводили в периодическом режиме, чередуя интервалы времени длиной в 300 с, когда на рабочем электроде поддерживался потенциал 0.25 В с.в.э., с интервалами “релаксации системы” продолжительностью в 120 с, в течение которых цепь рабочего электрода размыкали и регистрировали эволюцию его потенциала. Цикл потенциостатирования/релаксации повторяли много раз до практического исчезновения катодного тока. В течение всего времени измерения в растворе работала мешалка для снижения диффузионного сопротивления электрохимической стадии процесса.

Ожидаемый суммарный заряд электролиза при условии полного превращения хлората (степень окисления атомов хлора: +5) в хлорид (степень окисления: -1) можно оценить как  $Q_{\text{tot}} = 6FVc_{\text{tot}} = 18.1$  Кл, где  $F$  – число Фарадея,  $V = 2.5$  мл,  $c_{\text{tot}} = 12.5$  мМ.

#### *Спектроскопические свойства молекулярного хлора и диоксида хлора*

В ходе всего измерения производилась регистрация спектров оптического поглощения раствора в интервале от 220 до 600 нм.

Молекулярный хлор  $\text{Cl}_2$  в водном растворе обладает полосой поглощения с максимумом около 325 нм (экстинкция:  $70 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), внутри которой поглощение убывает примерно вдвое при 355 нм [40]. Полоса поглощения диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  существенно перекрывается с полосой поглощения хлора, имея максимум при 358 нм, где экстинкция составляет около  $1250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [40].

Из-за большого различия в интенсивностях поглощения при наложении полос  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_2$  с сопоставимыми концентрациями выделение вклада хлора в суммарный спектр в области 320–360 нм представляет практически неразрешимую задачу из-за близости максимумов их полос. Напротив, на длине волны максимума поглощения  $\text{ClO}_2$  (358 нм) вклад хлора составляет всего несколько процентов от полного поглощения (при их сопоставимых концентрациях). Более того, это различие вкладов становится еще больше при увеличении длины волны, так что вкладом хлора можно пренебречь при  $\lambda > 400$  нм.

С другой стороны, интенсивность поглощения  $\text{ClO}_2$  при 358 нм настолько велика, что в стандартной кювете с длиной оптического пути в 1 см его величина уже при концентрациях порядка 1 мМ приближается к постоянному пределу, определяемому возможностями спектрофотометра, т.е. перестает характеризовать концентрацию этого вещества. Для обхода этой проблемы для нахождения концентраций  $\text{ClO}_2$  в растворе при более высоких концентрациях использовали данные для поглощения при длинах волн более 400 нм, а именно при 410, 420 и 430 нм.

Для нахождения величин экстинкций для этих длин волн было доказано, что во всей серии измеренных нами спектров раствора изменение во времени поглощений *на этих длинах волн* (в отличие от области длин волн менее 320 нм) обусловлено только вкладом диоксида хлора, что позволило найти отношения экстинкций  $\text{ClO}_2$  при 410, 420 и 430 нм к его известной экстинкции при 358 нм, что дало  $\epsilon(410 \text{ нм}) = 455 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon(420 \text{ нм}) = 323 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon(430 \text{ нм}) = 203 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

При каждой длине волны (358, 410, 420 и 430 нм) данные для поглощения  $A(\lambda_i)$  в каждый момент времени (за вычетом фонового поглощения при нулевой концентрации  $\text{ClO}_2$ ) были разделены на длину оптического пути и на соответствующую экстинкцию диоксида хлора. Полученные таким образом концентрации  $\text{ClO}_2$  из данных для разных длин волн очень хорошо согласуются между собой (см. ниже), за исключением моментов времени, где поглощение при длинах волн 358 и/или 410 нм выходит за пределы возможностей спектрофотометра (порядка 1 и более) или где поглощение при 430 нм становится слишком слабым.

### Обработка данных для тока электролиза

Состояние раствора во время электролиза характеризовалось изменением величины суммарного редокс-заряда атомов хлора [51]  $Q = FV^{\text{sol}} \sum x_i c_i$ , где проводится суммирование по всем соединениям хлора  $i$  в системе,  $c_i$  — их концентрации в каждый момент времени,  $x_i$  — суммарная степень окисления атомов хлора в этом компоненте [51], в частности +5 для  $\text{ClO}_3^-$ , +4 для  $\text{ClO}_2$  и  $-1$  для  $\text{Cl}^-$ .

Вносимому в раствор кислоты хлорату (концентрация  $c_{\text{tot}} = 12.5$  мМ, степень окисления атомов хлора: +5) отвечает исходное значение  $Q$ , равное  $Q_{\text{ini}} = 5FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}} = 15.1$  Кл. Однако из спектра поглощения раствора, измеренного после добавления в него хлората, но до начала пропуска тока, видно наличие в нем поглощения, зависимость которого от длины волны соответствует спектру  $\text{ClO}_2$  при его концентрации 0.205 мМ. Это означает, что уже во время смешения растворов концентрированной кислоты и хлората происходит его частичное разложение с образованием диоксида хлора на уровне 1.6% от суммарного количества добавленного хлората. Это изменение состава раствора означает небольшое снижение суммарного редокс-заряда атомов хлора в растворе  $Q$  до значения  $Q'_{\text{ini}} = FV^{\text{sol}} [5c(\text{ClO}_3^-) + 4c(\text{ClO}_2)] = FV^{\text{sol}} [5c_{\text{tot}} - c(\text{ClO}_2)] = 15.0$  Кл. Соответственно, немного снижается и средняя степень окисления атомов хлора [51]  $x = Q/(FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}})$  до значения  $x'_{\text{ini}} = 4.98$ .

В дальнейшем во время каждого пропуска тока происходит уменьшение суммарного редокс-заряда  $Q$  на величину  $\Delta Q_n$ , равную интегралу от тока, пропущенного за время этого интервала  $n$ , и, соответственно, средней степени окисления атомов хлора в растворе  $x$ . К концу процесса электролиза, когда основная часть атомов хлора существует в виде хлорид-аниона (для которого  $x_i = -1$ ), редокс-заряд системы  $Q$  приближается к своему конечному значению  $Q_{\text{fin}} = -FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}} = -3.0$  Кл, а полный заряд электролиза — к величине  $Q_{\text{tot}} = Q_{\text{ini}} - Q_{\text{fin}} = 18.1$  Кл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Термодинамические аспекты

Рассмотрим константы равновесия химических реакций (3) и (4) внутри раствора.

Этот термодинамический параметр для глобальной реакции (3) можно выразить через величины стандартных электродных потенциалов  $E_{10}^{\circ} = 1.449$  В и  $E_2^{\circ} = 1.396$  В равновесий (A10) для

пары  $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$  и (A2) для пары  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  из табл. 2 работы [51]:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e &\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}, \\ 6A^0(E - E_{10}^{\circ}) &= \lg\{\text{ClO}_3^-\} - \lg\{\text{Cl}^-\} - 6\text{pH}; \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 + 2e &\rightleftharpoons 2\text{Cl}^-, \\ 2A^0(E - E_2^{\circ}) &= \lg\{\text{Cl}_2\} - 2\lg\{\text{Cl}^-\}, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

где  $A^0 = 16.92 \text{ В}^{-1}$ ;

что дает для логарифма константы равновесия химической реакции (3):

$$\begin{aligned} \lg K_3 &= 3\lg\{\text{Cl}_2\} - \lg\{\text{ClO}_3^-\} - 5\lg\{\text{Cl}^-\} + 6\text{pH} = \\ &= 6A^0(E_{10}^{\circ} - E_2^{\circ}) = 5.38. \end{aligned}$$

Здесь и ниже обозначение  $\lg$  относится к десятичному логарифму, а обозначение  $\{X\}$  — к активности компонента  $X$ .

Отсюда следует соотношение для равновесных активностей хлорсодержащих компонентов раствора для глобальной реакции (3), где величина параметра  $K_3^{\text{H}}$  очень сильно зависит от pH раствора:

$$\begin{aligned} \lg K_3^{\text{H}} &= 3\lg\{\text{Cl}_2\} - \lg\{\text{ClO}_3^-\} - 5\lg\{\text{Cl}^-\} = \\ &= \lg K_3 - 6\text{pH} = 5.38 - 6\text{pH}. \end{aligned} \quad (7)$$

При сопоставимых концентрациях  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  на уровне 1 М величина  $K_3^{\text{H}}$  много меньше единицы для  $\text{pH} \geq 2$ . Это означает, что равновесие реакции (3) смещено влево, т.е. равновесная концентрация  $\text{Cl}_2$  будет гораздо ниже концентраций реагентов. Напротив, при концентрации сильной кислоты выше 1 М, т.е. при  $\text{pH} < 0$  этот параметр становится очень большим по величине:  $K_3^{\text{H}}$  много больше единицы, так что после установления равновесия меньшая из концентраций компонентов  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  сильно уменьшается по сравнению с ее начальным значением за счет превращения в  $\text{Cl}_2$ .

Аналогичный анализ реакции (4) с использованием условий равновесия (A10), (A2) (см. выше) и (A8) для редокс-пар  $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_2/\text{Cl}^-$  [51], в частности:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e &\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}, \\ 5A^0(E - E_8^{\circ}) &= \lg\{\text{ClO}_2\} - \lg\{\text{Cl}^-\} - 4\text{pH}, \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

$$E_8^{\circ} = 1.496 \text{ В}$$

дает соотношения для константы равновесия химической реакции (4):

$$\begin{aligned} \lg K_4 &= \lg \{ \text{ClO}_2 \} + 1/2 \lg \{ \text{Cl}_2 \} - \lg \{ \text{ClO}_3^- \} - \\ &\quad - \lg \{ \text{Cl}^- \} + 2\text{pH} = \\ &= A^0 (6E_{10}^\circ - 5E_8^\circ - E_2^\circ) = -3.08. \\ \lg K_4^H &= \lg \{ \text{ClO}_2 \} + 1/2 \lg \{ \text{Cl}_2 \} - \\ &\quad - \lg \{ \text{ClO}_3^- \} - \lg \{ \text{Cl}^- \} = \\ &= \lg K_4 - 2\text{pH} = -3.08 - 2\text{pH}. \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, в данном случае граница между малыми ( $K_4^H$  много меньше единицы) и ( $K_4^H$  много больше единицы) большими значениями параметра  $K_4^H$  находится при  $\text{pH} = -1.54$ , так что равновесие реакции (4) сильно смещено вправо (при сопоставимых концентрациях  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ ) только при еще более отрицательных значениях  $\text{pH}$ , т.е. в очень кислых растворах. Этот вывод модифицируется в случае большого различия в концентрациях реагентов. Если, например, для начальных активностей реагентов выполняется соотношение:  $\{ \text{ClO}_3^- \}^0 \gg \{ \text{Cl}^- \}^0$ , а продукты реакции отсутствуют, то после установления равновесия условие на величину  $\text{pH}$  для перехода основной части исходного количества хлорида  $\text{Cl}^-$  в хлор  $\text{Cl}_2$  примет вид:  $\text{pH} < -1.54 + 1/2 \lg [2 \{ \text{ClO}_3^- \}^0 / \{ \text{Cl}^- \}^0]$ , т.е. заметно смещается при большом различии концентраций реагентов по сравнению с условием  $\text{pH} < -1.54$  при одинаковых концентрациях. Тем не менее при реальных величинах отношения концентраций реагентов эта граница все равно остается в области отрицательных значений  $\text{pH}$  раствора.

Таким образом, и первый, и особенно второй из ожидаемых механизмов восстановления хлоратов требуют высокой концентрации сильной кислоты для своего необратимого прохождения.

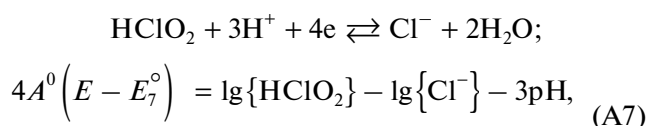
Обсудим также термодинамику электровосстановления диоксида хлора в кислых средах:



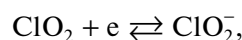
поскольку именно эта реакция определяет в случае прохождения химической стадии (4), к какому из механизмов —  $\text{EC}'$  или  $\text{EC}''$  — будет относиться глобальный процесс. В качестве продукта восстановления указана недиссоциированная форма кислоты, поскольку  $\text{pH}$  подходящих растворов заведомо намного ниже ее  $\text{pK}_a$ , равного 1.72 [52].

Использование соотношений (A8) (см. выше) и (A7) или (B8.1) и (A6) из табл. 2 ссылки [51] и ве-

личин стандартных потенциалов в этих соотношениях [53]:

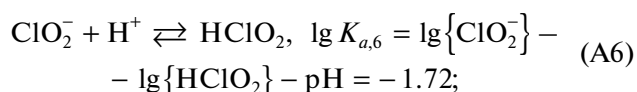


$$E_7^\circ = 1.584 \text{ В};$$



$$A^0 (E - E_{8.1}^\circ) = \lg \{ \text{ClO}_2 \} - \lg \{ \text{ClO}_2^- \}, \quad (B8.1)$$

$$E_{8.1}^\circ = 1.041 \text{ В};$$



дает для равновесного потенциала реакции (9):

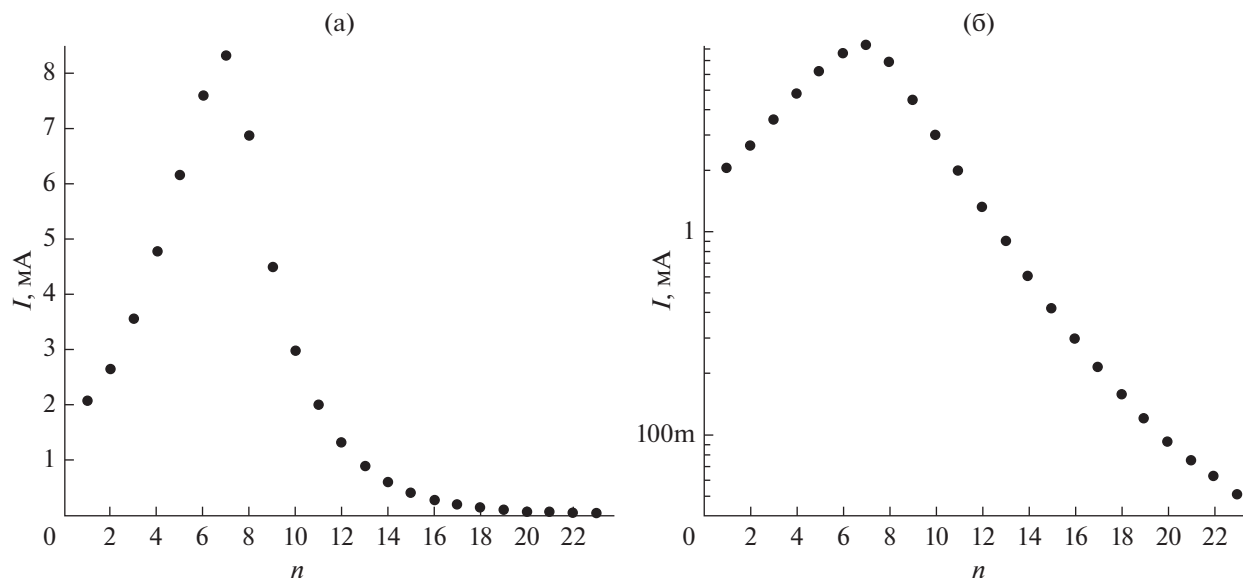
$$A(E - E^\circ) = \lg \{ \text{ClO}_2 \} - \lg \{ \text{HClO}_2 \} - \text{pH}, \quad (10)$$

где  $E^\circ = 5E_8^\circ - 4E_7^\circ = E_{8.1}^\circ - A^{-1} \lg K_{a,6} = 1.14 \text{ В с.в.э.}$ . Полезно сравнить стандартные потенциалы этой реакции (9) и редокс-пары  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , равный 1.396 В с.в.э. [53] Это означает, что переходы между компонентами второй пары (например, восстановление  $\text{Cl}_2$ ) происходят при более высоких потенциалах, чем у первой (восстановление  $\text{ClO}_2$ ) — конечно, если оба перехода проходят без значительных перенапряжений. При этом следует учитывать, что стандартный потенциал реакции (9) смещается с  $\text{pH}$ .

#### О механизме процесса электровосстановления хлората

На рис. 1 показаны величины проходящего катодного тока  $I_n$  в конце каждого из 23 интервалов электролиза, т.е. непосредственно перед прерыванием тока (на рис. 1а в линейном масштабе, на рис. 1б — в логарифмическом), а на оси  $X$  отложены номера соответствующих моментов измерения тока  $n$ . Форма кривой позволяет однозначно сделать выбор между редокс-медиаторным катализом ( $\text{EC}'$  механизм) и автокатализом ( $\text{EC}''$  механизм).

В случае медиаторного катализа после периода релаксации с выходом концентраций компонентов редокс-пары на квазистационарные значения величина тока как функция номера цикла  $n$  должна была бы стабилизироваться на уровне, определяемом концентрацией каталитической редокс-пары  $\text{Ox}/\text{Red}$  в объеме раствора, а последующее уменьшение этого стабилизированного тока происходило бы за счет постепенного уменьшения объемной концентрации основного реагента (хлората) и соответствующего изменения концентраций компонентов редокс-пары. Напротив,



**Рис. 1.** Зависимость проходящего тока восстановительного электролиза хлората  $I_n$  (в конце каждого  $n$ -го периода его пропускания) от номера периода поляризации  $n$  в линейных (а) и в полулогарифмических (б) координатах.

при *автокаталитическом механизме* количество медиаторной редокс-пары должно *растать во времени* за счет прохождения процесса преобразования основного компонента, что приводит к (примерно) экспоненциальному росту скорости основного процесса. После накопления достаточно большой концентрации каталитических компонентов скорость реакции становится настолько большой, что начинается резкий спад концентрации основного реагента — хлората, сопровождающийся и быстрым уменьшением скорости процесса восстановления из-за истощения реагента.

Как видно из рис. 1, зависимость скорости реакции от времени соответствует очевидным образом *автокаталитическому* механизму. В частности, в полулогарифмических координатах (рис. 1б) виден интервал *экспоненциального роста тока* в начальной части процесса (первые 4 точки на графике).

На рис. 2а показаны величины поглощения раствора в оптическом диапазоне длин волн света во время как интервалов времени пропускания тока, так и во время периодов бестоковой релаксации на 4 длинах волн, которое, очевидно, обусловлено в основном диоксидом хлора (как это следует из формы измеренных спектров раствора) из-за больших величин его экстинкции. Величины поглощения  $A$  для максимума его полосы при 358 нм (черная кривая) приведены только для начального и конечного интервалов времени, когда они не выходят за пределы возможности их регистрации спектрофотометром.

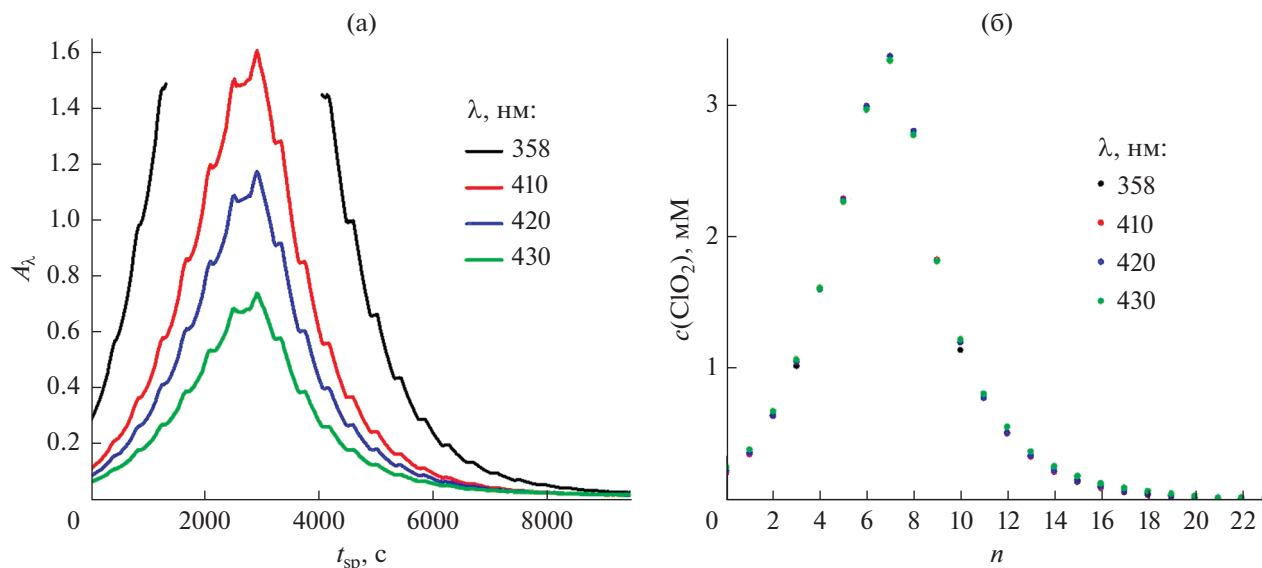
Как можно видеть, на всех длинах волн зависимость поглощения от времени является одной и той же: малые величины в начале процесса (включая момент до начала электролиза) с последующим прохождением узкого экстремума поглощения и с резким спадом до очень малых значений после максимума.

На рис. 2б данные рис. 2а пересчитаны с использованием коэффициентов экстинкции  $\text{ClO}_2$  для соответствующих длин волн. Полученные из них величины концентраций (при расчете для разных длин волн) для одного и того же момента времени хорошо согласуются, что свидетельствует о надежности их нахождения.

Сравнение зависимостей от времени для тока (рис. 1а) и для концентрации  $\text{ClO}_2$  (рис. 2б) обнаруживает их явное сходство. Обе имеют форму кривой с узким пиком, максимум которого находится при одном и том же моменте времени ( $n=7$ ), оба склона которого имеют экспоненциальную форму со сходными величинами экспоненциальных факторов. Так как процесс восстановительного электролиза проводился при достаточно низком потенциале (намного более отрицательном, чем стандартный потенциал пары  $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$ , см. выше), то можно предполагать, что проходящий ток — по крайней мере в окрестности максимума кривой на рис. 1а — обусловлен в основном протеканием реакции восстановления  $\text{ClO}_2$  по уравнению (9).

Автокаталитический характер этой электрохимической реакции в растворах хлората и высокой концентрацией кислоты известен из литературных данных [45, 49], поскольку в этих условиях





**Рис. 2.** (а) Поглощение раствора электролита (начальный состав: 12.5 мМ  $\text{NaClO}_3 + 8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) при различных длинах волн (указаны на рисунке) во время электролиза в зависимости от времени после его начала  $t_{sp}$  (включая как периоды пропуска тока, так и нулевого тока); (б) зависимость концентрации диоксида хлора в конце каждого  $n$ -го периода пропуска тока от номера периода поляризации  $n$  (как на рис. 1).

протекает достаточно быстро реакция конпропорционирования (11):



которая образует редокс-медиаторный цикл с электродным процессом (9), приводящий (в присутствии избытка хлорат-анионов) к экспоненциальному росту концентраций  $\text{ClO}_2$  и  $\text{HClO}_2$ .

На рис. 3а показана зависимость изменения суммарного редокс-заряда атомов хлора в растворе  $Q$  от времени для тех же моментов перед прерываниями тока. До начала пропуска тока величина  $Q$  равна заряду исходного раствора (с учетом степени окисления +5 атомов хлора в ионах хлората) – с точностью до очень малой потери заряда за счет химического разложения  $\text{ClO}_3^-$  (см. раздел “Обработка данных для тока электролиза”):  $Q = Q_{\text{ini}} = 15.0$  Кл. Начало пропуска тока (рис. 1) приводит к прохождению реакций (9) и (11), т.е. индуцируется автокаталитический цикл, так что скорость расходования редокс-заряда экспоненциально возрастает параллельно с возрастанием концентрации диоксида хлора. Далее начинается спад тока из-за постепенного уменьшения концентрации хлорат-аниона и, соответственно, скорости реакции (11). На более поздней стадии редокс-заряд  $Q$  становится отрицательным и приближается асимптотически к предельной величине  $Q_{\text{fin}} = -FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}} = -3.0$  Кл, отвечающей переходу всех атомов хлора в состояние  $\text{Cl}^-$ . На второй вертикальной оси отложены значения средней степени окисления  $x = Q/(FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}})$ , кото-

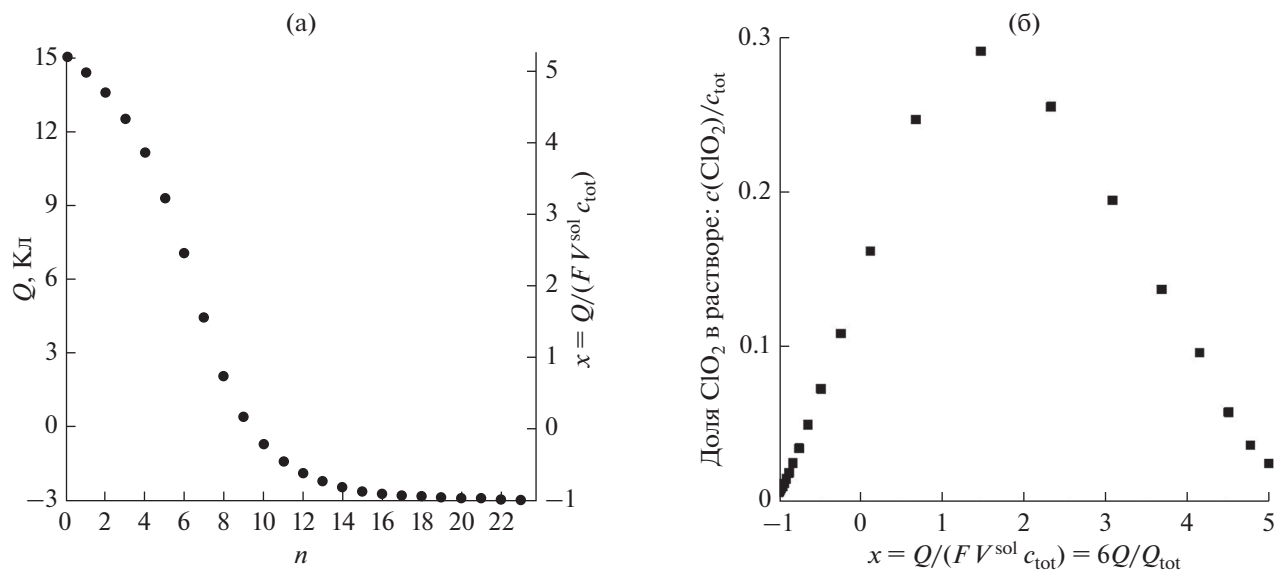
рая соответствует среднему редокс-заряду на один атом хлора, так что она изменяется от начального значения, близкого +5, до конечного значения –1 (рис. 3а).

Важнейшим выводом из данных рис. 3а является возможность практически полного преобразования хлората в хлорид на основе этого автокаталитического цикла.

На рис. 3б показана концентрация диоксида хлора  $c(\text{ClO}_2)$ , нормированная на исходную концентрацию хлората ( $c_{\text{tot}} = 12.5$  мМ), в зависимости от средней степени окисления атомов хлора  $x$  для тех же моментов времени в конце каждого ( $n$ -го) интервала пропуска тока на основе данных рис. 2б и 3а. Как можно видеть, в этих координатах поведение становится близким к двум прямым линиям, выходящим из начальной и конечной (нулевая концентрация при  $x = -1$ ) точек и пересекающимися недалеко от точки, где  $c(\text{ClO}_2) = 1/3c_{\text{tot}}$ ,  $x = +2$ . Видно также, что концентрация диоксида хлора достигает в ходе процесса очень больших величин – почти 30% исходной концентрации хлората.

Таким образом, не вызывает сомнений то, что данный компонент системы –  $\text{ClO}_2$  – играет *ключевую* роль в ходе процесса восстановления хлората в сильноокислых растворах посредством автокаталитического механизма.

Полученный результат ставит под сомнение значительное участие в процессе альтернативного редокс-медиаторного цикла (6) – несмотря на его термодинамические преимущества, в частно-



**Рис. 3.** (а) Зависимость суммарного редокс-заряда атомов хлора в растворе  $Q$  и средней степени окисления атомов хлора в системе  $x$  от номера периода поляризации  $n$  (как на рис. 1);  $Q = Q_{ini} = 15.0$  Кл для  $n = 0$ ; при последующих значениях  $n$  редокс-заряд уменьшается на интегралы от тока, прошедшего во время соответствующих интервалов времени; (б) зависимость концентрации диоксида хлора, нормированной на исходную концентрацию хлората:  $c(\text{ClO}_2)/c_{tot}$  ( $c_{tot} = 12.5$  мМ), от средней степени окисления атомов хлора  $x = Q/(FV^{sol}c_{tot}) = 6Q/Q_{tot}$  на основе данных на рис. 2б и 3а.

сти по сравнению со схемой (5), поскольку в противном случае трудно объяснить столь явную роль диоксида хлора.

## ВЫВОДЫ

Благодаря теоретическому анализу и экспериментальным данным установлено:

- процесс электровосстановления хлорат-анионов в сильноокислых водных растворах протекает по *автокаталитическому* редокс-медиаторному (ЕС") механизму;

- ключевую роль в медиаторном цикле играет *диоксид хлора*  $\text{ClO}_2$ , по-видимому, в качестве компонента редокс-пары  $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$ ;

- благодаря этому автокаталитическому механизму возможно практическое полное превращение хлората в хлорид за сравнительно короткое время.

Полученные результаты принципиально важны для оценки перспектив электровосстановления хлоратов в качестве катодной реакции в проточных генераторах тока, поскольку свидетельствуют о возможности глубокого преобразования хлората в хлорид с достаточно высокой скоростью, благодаря возникновению автокаталитического цикла с участием электронов, проходящих через внешнюю цепь. Установлено, что в случае хлоратов такой цикл реализуется на основе диоксида хлора. т.е. соединения хлора в степени окисления +4 – в отличие от броматов, где пере-

нос электрона осуществляется благодаря паре бром/бромид.

В настоящее время проводится детальное экспериментальное исследование электролиза хлорат-аниона с целью определения схемы проходящих реакций и их кинетических параметров, результаты которого будут представлены в следующих публикациях.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы глубоко признательны А.Д. Давыдову и А.Д. Модестову за важные замечания по содержанию статьи.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-63-46041).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrii, O.A. and Safonova, T.Y., Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 331, nos. 1–2, p. 897.

2. Safonova, T.Y. and Petrii, O.A., Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on Pt|Pt electrodes in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 448, no. 2, p. 211.
3. Сафонова, Т.Я., Петрий, О.А. Влияние ионов олова на электровосстановление нитрат-ионов на платинированном платиновом электроде. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1264. [Safonova, T.Y. and Petrii, O.A., Effect of tin ions on the electroreduction of nitrate anions on platinized platinum electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1137.]
4. Петрий, О.А., Акбаева, Ю.А., Сафонова, Т.Я., Кондрашева, В.С., Колосов, Е.Н., Цирлина, Г.А., Грязнов, В.М. Интенсификация процесса восстановления нитрат-анионов на палладиевом мембранном электроде. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 253. [Petrii, O.A., Akbaeva, Y.A., Safonova, T.Y., Kondrasheva, V.S., Kolosov, E.N., Tsirlina, G.A., and Gryaznov, V.M., Intensification of the nitrate anion reduction on a membrane palladium electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 220.]
5. Назмутдинов, Р.Р., Глухов, Д.В., Цирлина, Г.А., Петрий, О.А. Безактивационное восстановление гексацианоферрат-аниона на ртутном электроде. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 105. [Nazmutdinov, R.R., Glukhov, D.V., Tsirlina, G.A., and Petrii, O.A., Activationless Reduction of the Hexacyanoferrate Anion on a Mercury Electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 97.]
6. Ботухова, Г.Н., Борзенко, М.И., Петрий, О.А. Влияние ионов аммония на электровосстановление анионов на ртутном электроде. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 465. [Botukhova, G.N., Borzenko, M.I., and Petrii, O.A., Effect of ammonium ions on the electroreduction of anions at a mercury electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 414.]
7. Никифорова, Т.Г., Петрий, О.А. Влияние адатомов Cd и Pb на кинетику восстановления пероксодисульфат-ионов на платинированном платиновом электроде в кислых растворах. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 137. [Nikiforova, T.G. and Petrii, O.A., Effect of cadmium and lead adatoms on the reduction kinetics of peroxodisulfate anions at platinized platinum in acid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 118.]
8. Ботухова, Г.Н., Петрий, О.А. Электровосстановление пероксодисульфат-анионов на вращающемся дисковом платиновом электроде в режиме циклической вольтамперометрии. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 1276. [Botukhova, G.N. and Petrii, O.A., Electroreduction of peroxodisulfate anion at platinum rotating disc electrode in the cyclic voltammetry mode, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 1145.]
9. Tolmachev, Y.V., Piatkivskiy, A., Ryzhov, V.V., Konev, D.V., and Vorotyntsev, M.A., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, no. 9, p. 2711.
10. Yang, Z., Gerhardt, M.R., Fortin, M., Shovlin, C., Weber, A.Z., Perry, M.L., and Saraidaridis, J.D., Polysulfide-permanganate flow battery using abundant active materials, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 7, p. 070516.
11. Liu, C., Liu, H., and Liu, L., Potassium permanganate as an oxidant for a microfluidic direct formate fuel cell, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, p. 4557.
12. Licht, S., A novel aqueous aluminum| permanganate fuel cell, *Electrochem. Commun.*, 1999, vol. 1, p. 33.
13. Kim, C., Lee, C.R., Song, Y.E., Heo, J., Choi, S.M., Lim, D.H., and Kim, J.R., Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater, *Chem. Engineering J.*, 2017, vol. 328, p. 703.
14. Shimin, Z., Sulin, C., Debi, Z., Wei, Q., Yu, H., and Xiang, C., Pilot study of an aqueous zinc-bichromate battery, *Energy & fuels*, 2009, vol. 23, no. 3, p. 1668.
15. Hsu, L., Masuda, S.A., Nealon, K.H., and Pirbazari, M., Evaluation of microbial fuel cell Shewanella biocathodes for treatment of chromate contamination, *Rsc Advances*, 2012, vol. 2, p. 5844.
16. Luo, J., Hu, B., Debruler, C., Bi, Y., Zhao, Y., Yuan, B., Hu, M., Wu, W., and Liu, T.L., Unprecedented capacity and stability of ammonium ferrocyanide catholyte in pH neutral aqueous redox flow batteries, *Joule*, 2019, vol. 3, no. 1, p. 149.
17. Long, Y., Xu, Z., Wang, G., Xu, H., Yang, M., Ding, M., Yuan, D., Yan, C., Sun, Q., Liu, M., and Jia, C., A neutral polysulfide/ferricyanide redox flow battery, *iScience*, 2021, vol. 24, no. 10, p. 103157. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103157>
18. Shin, M., Oh, S., Jeong, H., Noh, C., Chung, Y., Han, J.W., and Kwon, Y., Aqueous redox flow battery using iron 2,2-bis(hydroxymethyl)-2,2',2'-nitrioltriethanol complex and ferrocyanide as newly developed redox couple, *Int. J. Energy Res.*, 2022, vol. 46, p. 8175. <https://doi.org/10.1002/er.7718>
19. Modiba, P., Matoetoe, M., and Crouch, A.M., Kinetics study of transition metal complexes (Ce-DTPA, Cr-DTPA and V-DTPA) for redox flow battery applications, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 94, p. 336.
20. Teramoto, K., Nishide, T., and Ikeda, Y., Studies on metal complexes as active materials in redox-flow battery using ionic liquids as electrolyte: Cyclic voltammetry of betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide solution dissolving Na[Fe<sup>III</sup>(edta)(H<sub>2</sub>O)] as an anode active material, *Electrochem.*, 2015, vol. 83, no. 9, p. 730.
21. Hou, S., Chen, L., Fan, X., Fan, X., Ji, X., Wang, B., Cui, C., Chen, J., Yang, C., Wang, W., Li, C., and Wang, C., High-energy and low-cost membrane-free chlorine flow battery, *Nature Commun.*, 2022, vol. 13, p. 1281. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28880-x>
22. Ovsyannikov, N.A., Romadina, E.I., Akhmetov, N.O., Gvozdk, N.A., Akkuratov, A.V., Pogosova, M.A., and Stevenson, K.J., All-organic non-aqueous redox flow batteries with advanced composite polymer-ceramic Li-conductive membrane, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 46, p. 103810. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103810>
23. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Локтионов, П.А., Пичугов, Р.Д., Карташова, Н.В., Глазков, А.Т., Абунаева, Л.З., Андреев, В.Н., Воротынцев, М.А. Проточные редокс-

- батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. С. 677. [Petrov, M. M., Modestov, A. D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Loktionov, P.A., Pichugov, R.D., Kartashova, N.V., Glazkov, A.T., Abunaeva, L.Z., Andreev, V.N., and Vorotyntsev, M.A., Redox flow batteries: importance in modern electrical energy industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 677.]  
<https://doi.org/10.1070/RCR4987>
24. Fang, X., Li, Z., Zhao, Y., Yue, D., Zhang, L., and Wei, X., Multielectron organic redoxmers for energy-dense redox flow batteries, *ACS Materials Lett.*, 2022, vol. 4, p. 277.  
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00668>
  25. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., and Konev, D.V., Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC<sup>+</sup>) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities, *Pure and Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 10, p. 1429.
  26. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Y.V., Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC<sup>+</sup> mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 779.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099>
  27. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Bromate electroreduction in acidic solution inside rectangular channel under flow-through porous electrode conditions, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 323, p. 134799.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134799>
  28. Vorotyntsev, M.A. and Konev, D.V., Halate electroreduction via autocatalytic mechanism for rotating disk electrode configuration evolution of concentrations and current after large-amplitude potential step, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 391, p. 138914.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138914>
  29. Vorotyntsev, M.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Halate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theoretical study of the steady-state convective-migration-diffusion transport for comparable concentrations of halate ions and protons, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 409, p. 139961.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139961>
  30. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Vorotyntsev, M.A., Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 655.
  31. Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Shamraeva, M.A., and Vorotyntsev, M.A., Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC<sup>+</sup>) reaction mechanism, *Electrochem. Comm.*, 2018, vol. 86, p. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.006>
  32. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen-Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, p. 242.
  33. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 11, p. 3075.
  34. Modestov, A.D., Andreev, V.N., Antipov, A.E., and Petrov, M.M., Novel aqueous zinc-halogenate flow batteries as an offspring of zinc-air fuel cells for use in oxygen-deficient environment, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2100233.
  35. Skrabal, A. and Schreiner, H., Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure, *Monatshfte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, Bd. 65(1), S. 213.  
<https://doi.org/10.1007/bf01522061>
  36. Taube, H. and Dodgen, H., Applications of radioactive chlorine to the study of the mechanisms of reactions involving changes in the oxidation state of chlorine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, no. 10, p. 3330.  
<https://doi.org/10.1021/ja01178a016>
  37. Lenzi, F. and Rapson, W.H., Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du ClO<sub>2</sub> par la réaction chlorure-chlorate, *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no. 6, p. 979.  
<https://doi.org/10.1139/v68-160>
  38. Schmitz, G., Kinetics and mechanism of the iodate-iodide reaction and other related reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 8, p. 1909.  
<https://doi.org/10.1039/a809291e>
  39. Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., Vasudevan, S., and Pelin, K., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmann F., Ed, Berlin: Wiley Online Library, 2010, p. 622.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a06\\_483.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_483.pub2)
  40. Sant'Anna, R.T.P., Santos, C.M.P., Silva, G.P., Ferreira, R.J.R., Oliveira, A.P., Côrtes, C.E.S., and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of chlorate-chloride reaction, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 8, p. 1543.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000017>
  41. Kabir, H., Ma, P.Y., Renn, N., Nicholas, N.W., and Cheng, I.F., Electrochemical determination of free chlorine on pseudo-graphite electrode, *Talanta*, 2019, vol. 205, p. 120101.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.101>
  42. Lowe, E.R., Banks, C.E., and Compton, R.G., Gas sensing using edge-plane pyrolytic-graphite electrodes: electrochemical reduction of chlorine, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 382, p. 1169.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-005-3223-3>
  43. Raspi, G. and Pergola, F., Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinumized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1969, vol. 20, no. 3, p. 419.  
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(69\)80171-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(69)80171-3)
  44. Pergola, F., Guidelli, R., and Raspi, G., Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions. ClO<sub>2</sub>-ClO<sub>2</sub>-Cl-system on platinumized platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 9, p. 2645.  
<https://doi.org/10.1021/ja00712a010>

45. Lipsztajn, M., Electrolytic protection of chlorine dioxide, Patent 4,767,510 (USA). 1988.
46. Sinkaset, N., Nishimura, A.M., Pihl, J.A., and Trogler, W.C., Slow heterogeneous charge transfer kinetics for the  $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$  redox couple at platinum, gold, and carbon electrodes. Evidence for nonadiabatic electron transfer, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, no. 49, p. 10461.  
<https://doi.org/10.1021/jp992693f>
47. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., Zavala-Araiza, D., and Paramo-Garcia, U., Electrochemical Paired Convergent Production of  $\text{ClO}$ , *ECS Trans.*, 2009, vol. 20, no. 1, p. 91.  
<https://doi.org/10.1149/1.3268376>
48. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R.C., Paramo-Garcia, U., and Zavala-Araiza, D., Cathodic Production of  $\text{ClO}_2$  from  $\text{NaClO}_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 7, p. E113.  
<https://doi.org/10.1149/1.3121588>
49. Tian, M., Li, Y.Y., Sun, H.C., Yang, L.J., and Li, Z.L., Preparation of Chlorine Dioxide by Electrocatalytic Reduction of Sodium Chlorate, *Advanced Mater. Res.*, 2013, vols. 781–784, p. 342.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.342>
50. Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А., Локтионов, П.А., Глазков, А.Т., Пичугов, Р.Д., Петров, М.М. Ячейка для спектрофотометрии электролитов в процессе электрохимических исследований, Патент 190893 (РФ). 2018. [Konev, D.V., Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Loktionov, P.A., Glazkov, A.T., Pichugov, R.D., and Petrov, M.M., Cell for spectrophotometry of electrolytes to study electrochemical processes, Patent 190893 (Russia). 2018.]
51. Задер, П.А., Конев, Д.В., Гун, Дж., Лев, О., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при электролизе кислого водного раствора хлорида. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. № 10. в печати. [Zader, P.A., Konev, D.V., Gun, J., Lev, O., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical analysis of changes in the composition of the system in the course of electrolysis of bromide solution: pH dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, in press.]
52. Stanbury, D.M. and Figlar, J.N., Vanishingly slow kinetics of the  $\text{ClO}_2/\text{Cl}^-$  reaction: its questionable significance in nonlinear chlorite reactions, *Coordinat. Chem. Rev.*, 1999, vol. 187, no. 1, p. 223.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00092-2)
53. Mussini, T. and Longhi, P., *Bromine, in Standard potentials in aqueous solutions*, Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J., Eds., N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78.

УДК 541.136/.136.88

## НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ И СТАБИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА ПРАЗЕОДИМА ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ ТОТЭ<sup>1</sup>

© 2022 г. Н. В. Лысков<sup>а, \*</sup>, А. И. Котова<sup>б</sup>, Д. И. Петухов<sup>б</sup>, С. Я. Истомин<sup>б</sup>, Г. Н. Мазо<sup>б</sup><sup>а</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,

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

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119992 Россия

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

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 29.04.2022 г.

Исследована электрохимическая активность нового электродного материала на основе  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (PMO) в составе симметричных твердооксидных топливных элементов (С-ТОТЭ) электролит-поддерживающей конструкции. Показано, что модельный С-ТОТЭ состава PMO/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>(GDC)/Zr<sub>0.84</sub>Y<sub>0.16</sub>O<sub>1.92</sub>(YSZ)/GDC/PMO продемонстрировал максимальную удельную мощность 28 мВт/см<sup>2</sup> при 900°C. Для улучшения мощностных характеристик С-ТОТЭ была проведена модификация буферного пористого слоя GDC методом инфильтрации Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Установлено, что введение электроактивной добавки Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> в буферный слой GDC обеспечило трехкратное повышение удельной мощности топливной ячейки, максимум которой составил 90 мВт/см<sup>2</sup> при 900°C. Проведенные ресурсные испытания модельного С-ТОТЭ состава PMO/GDC + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/YSZ/GDC + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/PMO в течение 10 ч при нагрузке 0.7 В показали, что существенной деградации мощностных характеристик топливной ячейки не наблюдается. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности нового электродного материала на основе PMO для создания С-ТОТЭ.

**Ключевые слова:** молибдат празеодима, электродный материал, электрохимическая активность, симметричный твердооксидный топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857022110093

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений в области разработки электрохимических генераторов энергии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является создание так называемых симметричных ТОТЭ (С-ТОТЭ) [1–3]. Их отличительной особенностью является использование в качестве электродов одного и того же по химическому составу материала, который одновременно выполняет анодную и катодную электрохимические функции. Переход от традиционных ТОТЭ к симметричным должен способствовать снижению энергозатрат при их изготовлении за счет уменьшения числа стадий термообработки. Кроме того, в этом случае обеспечивается высокая толерантность к качеству углеводородного топлива:

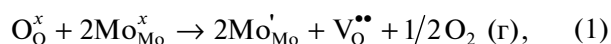
проблема отравления анода серой и углеродом решается путем их окисления при кратковременной подаче на анод катодных газов (деполяризация) [1, 4, 5]. При выборе электродного материала для С-ТОТЭ необходимо учитывать, что он должен обладать термической и фазовой стабильностью как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах, а также обеспечивать высокую скорость протекания анодной и катодной электрохимических реакций. Кроме того, его высокотемпературная электропроводность в широком интервале парциальных давлений кислорода должна быть не ниже 1 См см<sup>-1</sup>, а коэффициент термического расширения (КТР) сопоставим с КТР материала твердого электролита [3].

Перечень материалов, подходящих по своим физико-химическим свойствам на роль электродного материала С-ТОТЭ, ограничен. В литературе, главным образом, рассматриваются сложные оксиды *d*-металлов со структурой перовскита

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

или производными от нее [1–3]. Преимуществами оксидов со структурой перовскита в качестве электродных материалов ТОТЭ является их высокая электропроводность, термодинамическая устойчивость и каталитическая активность в электродных реакциях [6–10]. Необходимо отметить, что основным недостаток таких материалов заключается в их высокой химической активности по отношению к реакции со смежными компонентами ТОТЭ, а именно с электролитами на основе  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (YSZ) и  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC) [11–16]. Этот недостаток, главным образом, связан с присутствием в их составе крупных и, следовательно, основных катионов таких как  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . Поэтому актуальной является задача поиска электродных материалов на основе оксидов с отличной от перовскита кристаллической структурой. Таких электродных материалов С-ТОТЭ всего лишь несколько: кермет  $Ni_{0.7}Co_{0.3}O-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  [17],  $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$  [18], а также  $Fe_{0.5}Mg_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.9}Mo_{0.1}O_{4-\delta}$  (FMTMN) со структурой  $\alpha$ - $PbO_2$  [19].

С нашей точки зрения наиболее перспективными объектами поиска новых электродных материалов С-ТОТЭ являются молибденсодержащие оксиды, кристаллизующиеся в структурных типах перовскита и флюорита. Это связано с тем, что в этих фазах катионы молибдена легко меняют степень окисления при варьировании парциального давления кислорода с сохранением кристаллической структуры. Вместе с тем в их структурах достаточно легко образуются кислородные вакансии, что обеспечивает возможность быстрого кислород-ионного транспорта, наличие которого способствует повышению эффективности протекания реакции восстановления кислорода на катоде ТОТЭ. Если рассматривать поведение молибденсодержащих оксидов в восстановительной атмосфере, то частичное восстановление катионов молибдена ( $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$ ) приводит к появлению в качестве носителей заряда электронов. Этот процесс можно выразить следующим квазихимическим уравнением:



где  $O_O^x$  – ион кислорода в регулярной позиции,  $Mo_{Mo}^x$  – ион  $Mo^{6+}$  в регулярной позиции,  $Mo'_{Mo}$  – ион  $Mo^{5+}$  в регулярной позиции,  $V_O^{\bullet\bullet}$  – кислородная вакансия. В результате может произойти смена типа проводимости оксида с  $p$ - на  $n$ -, что будет способствовать повышению электропроводности оксида в восстановительной атмосфере анодных газов ТОТЭ.

Относительно недавно в качестве потенциальных кандидатов на роль электродных материалов для ТОТЭ стали рассматриваться молибденсо-

держащие оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) с флюоритоподобной структурой состава  $R_5Mo_3O_{16+\delta}$ , где  $R = PZЭ$  [20–23]. Их кристаллическая структура и некоторые высокотемпературные свойства были изучены ранее [21–24]. Исследование высокотемпературных свойств оксида  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$  (PMO) [20, 21] с точки зрения его использования в качестве электродного материала показало, что КТР данного материала как на воздухе, так и в восстановительных условиях [21] сопоставим с КТР традиционно используемых в ТОТЭ твердых электролитов со структурой флюорита на основе YSZ и GDC. Вместе с тем PMO проявляет химическую устойчивость по отношению к YSZ (до  $950^\circ C$ ) и GDC (до  $1000^\circ C$ ), а его электропроводность в восстановительной атмосфере составляет  $1.2 \text{ См/см}$  при  $800^\circ C$  [21]. Исследование электрохимической активности электродного материала на основе PMO, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, показало, что величины поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) электрода PMO при  $800^\circ C$  на воздухе и в восстановительной атмосфере составляют  $8.8$  и  $4.8 \text{ Ом см}^2$  соответственно [20]. При этом величину  $R_p$  удается снизить на порядок до  $0.6 \text{ Ом см}^2$  при переходе от однофазного электрода PMO к композиту  $PMO-xPr_6O_{11}$  ( $x = 50 \text{ мас. \% } Pr_6O_{11}$ ). Однако возможности практического использования электродного материала на основе PMO в составе С-ТОТЭ в настоящий момент не исследованы. В связи с этим целью настоящей работы являлось его изучение в качестве электродного материала С-ТОТЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез однофазного порошка PMO был осуществлен твердофазным методом на воздухе [20]. В качестве исходных веществ использовали оксиды  $Pr_6O_{11}$  (Sigma-Aldrich, 99.9%) и  $MoO_3$  (Sigma-Aldrich, 99.97%), взятые в стехиометрических количествах. Оксид празеодима предварительно отжигали при температуре  $350^\circ C$  в течение 10 ч на воздухе для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. Смесь исходных веществ гомогенизировали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6, Германия) с добавкой гептана в течение 30 мин (скорость вращения  $600 \text{ об./мин}$ ). Далее полученный порошок сушили на воздухе до полного удаления гептана, прессовали в таблетки и подвергали ступенчатому нагреву на воздухе: при температуре  $600^\circ C$  в течение 30 ч, затем при  $1000^\circ C$  в течение 58 ч. Фазовый состав полученного соединения контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Huber G670 с детектором Image Plate (излучение  $CuK_{\alpha 1}$ , интервал  $2\theta$   $3^\circ-100^\circ$ , время съемки 30 мин). Обработку рент-

генографических данных осуществляли с помощью программы STOE WinXpov (Ver. 1.04).

Для исследования электрохимических характеристик РМО в качестве электродного материала С-ТОТЭ были приготовлены модельные симметричные топливные ячейки электролит-поддерживающей конструкции следующего состава РМО/GDC/YSZ/GDC/РМО. Катионный состав использованных твердых электролитов GDC и YSZ соответствовал составу, указанному во Введении. На первом этапе их изготовления были получены газоплотные керамические мембраны YSZ толщиной 450–500 мкм и диаметром 24 мм. В качестве исходного реактива был использован коммерческий однофазный порошок YSZ (размер частиц –  $0.5 \pm 0.2$  мкм, Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co., Ltd., Китай), спекание которого проводили при температуре 1400°C в течение 10 ч на воздухе. Согласно результатам гидростатического взвешивания, их относительная плотность составила ~95% от рентгенографической. Далее на поверхности полученных мембран YSZ формировали буферный электролитный слой GDC. Для этого была приготовлена суспензия, состоящая из порошков GDC (размер частиц 0.5–3 мкм, Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co., Ltd., Китай) и рисового крахмала (размер частиц 3–5 мкм, Deffner & Johann GmbH, Германия), взятых в соотношении 80 и 20 мас. % соответственно, и органического связующего ( $\alpha$ -терпинеол) [25]. Массовое соотношение смеси порошков и  $\alpha$ -терпинеола составляло 2 : 1. Нанесение суспензии осуществляли методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT TW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия). Процедуру нанесения на каждую сторону мембраны YSZ повторяли 2 раза. После каждого нанесения образец сушили при 130°C в течение 1 ч. Припекание нанесенного слоя GDC осуществляли при температуре 1300°C в течение 6 ч на воздухе. Также были приготовлены образцы с буферным пористым слоем GDC, модифицированным путем введения электрокаталитически активной добавки  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Детальное описание процедуры инфильтрационного введения раствора нитрата празеодима(III) и дальнейшей его термообработки приведено в работе [25]. Содержание введенного  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  в буферный пористый слой GDC составляло около 30 мас. % относительно массы пористого слоя. После формирования буферного слоя GDC на заключительном этапе изготовления симметричных топливных ячеек осуществляли процедуру нанесения электродного слоя РМО. Для этого была приготовлена электродная паста, состоящая из синтезированного порошка РМО и органического связующего (Негаеус V006, Германия), взятых в массовом соотношении 1 : 1, которую наносили методом трафаретной печати по методике, анало-

гичной описанной выше. Процедуру нанесения электродного материала повторяли 2 раза. После этого образцы сушили при 130°C в течение 1 ч и отжигали при температуре 900°C в течение 4 ч на воздухе. Площадь электрода составляла около 2 см<sup>2</sup>.

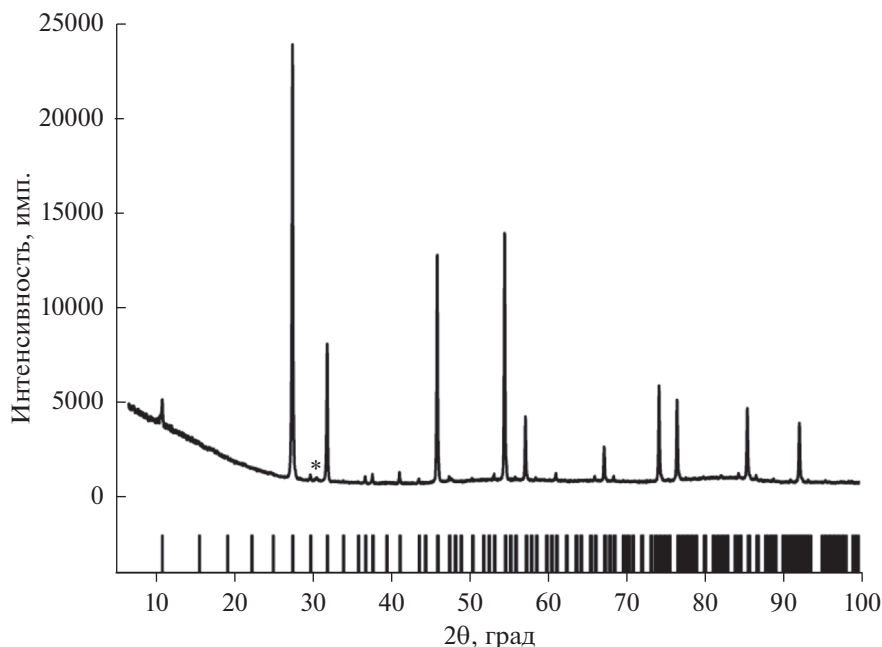
Для анализа микроструктуры полученных образцов был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследования скола образцов проводили с помощью электронного микроскопа LEO Supra 50VP (Германия). Катионный состав границы электрод/электролит исследовали на электронном микроскопе TM4000Plus (Hitachi, Япония) с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для этого был использован многоканальный энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Пористость и толщина электродных слоев оценивалась на основании анализа микрофотографий поперечных сколов образцов с помощью программы Image J.

Электрохимическое тестирование модельных С-ТОТЭ проводили в керамической измерительной ячейке Probostat<sup>TM</sup> (NorECs AS, Норвегия) в диапазоне температур 800–900°C. В качестве токоподводов была использована платиновая проволока, а токосъемными контактами служила платиновая сетка, плотно прижатая к электродам. Температуру образца измеряли с помощью Pt–Pt/Rh термодпары, расположенной вблизи образца. В качестве топлива использовалась увлажненная (3 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ ) аргоно-водородная смесь (50 : 50 об. %), окислителем служила аргоно-кислородная смесь (80 : 20 об. %). Скорость подачи реагентов контролировалась с помощью регуляторов расхода газов Bronkhorst (Нидерланды) и составляла 90 мл/мин. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N, оснащенного модулем измерения импеданса FRA 32M (Нидерланды), в режиме развертки напряжения в диапазоне от 1000 до 100 мВ со скоростью сканирования 20 мВ/с. Импедансные измерения топливных ячеек и контрольного образца твердого электролита YSZ с нанесенными платиновыми электродами проводили в режиме ЭДС разомкнутой цепи в диапазоне частот от 0.1 до  $1 \times 10^6$  Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в диапазоне температур 800–900°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгенограмма образца РМО, синтезированного твердофазным методом на воздухе. Согласно данным РФА, полученный образец РМО является практически однофазным (максимальная интенсивность рефлекса





**Рис. 1.** Рентгенограмма синтезированного порошка  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (вертикальными штрихами внизу рисунка показано расчетное положение рефлексов фазы PMO, звездочка – положение рефлекса неидентифицированной примесной фазы).

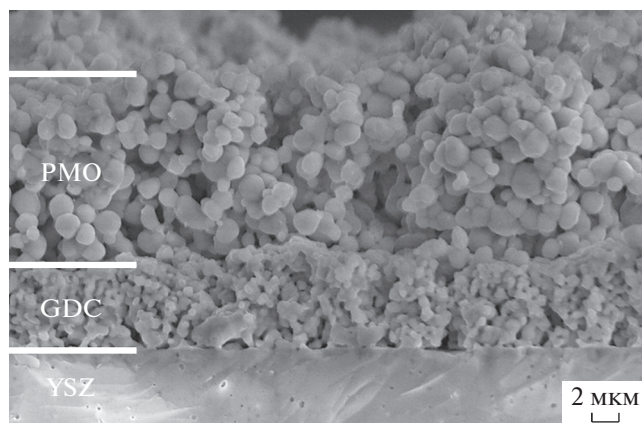
неидентифицированной примесной фазы  $\ll 1\%$ ). Рефлексы, относящиеся к фазе PMO, были проиндексированы в кубической сингонии с пространственной группой  $Pn-3n$  с параметром элементарной ячейки  $a = 11.0968(1) \text{ \AA}$ , что соответствует литературным данным:  $11.1007(3) \text{ \AA}$  [24] и  $a = 11.0897(1) \text{ \AA}$  [26]. Разброс значений параметра элементарной ячейки, по-видимому, обусловлен отличающимся содержанием кислорода в образцах  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , полученных в различных экспериментальных условиях.

Микроструктура электродного материала и способ организации границы электрод/электролит являются одними из ключевых факторов, определяющих эффективность работы ТОТЭ. Наличие пористой структуры электрода и доступность реагентов к реакционным центрам, расположенным на границе электрод/электролит, способствует высокой скорости протекания электрохимических реакций.

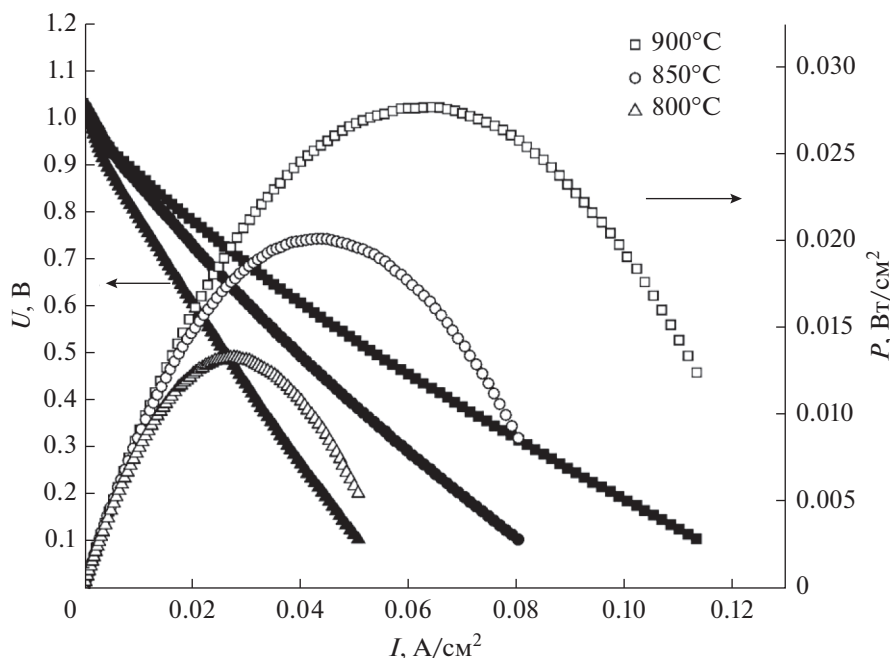
На рис. 2 приведено РЭМ-изображение границы электрод PMO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельного С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO. Электродный и буферный слои имеют развитую поверхность и характеризуются однородным распределением частиц и пор по размеру. При этом поры формируют связанную сетку каналов, обеспечивающих хорошую газовую доступность по всей толщине слоя. Следует отметить хорошую адгезию как буферного слоя GDC к поверхности твердоэлектро-

литной мембраны YSZ, так и электродного слоя PMO к буферному GDC. Толщина электродного слоя PMO составила  $\sim 20 \text{ мкм}$ , а буферного слоя GDC  $\sim 8 \text{ мкм}$ .

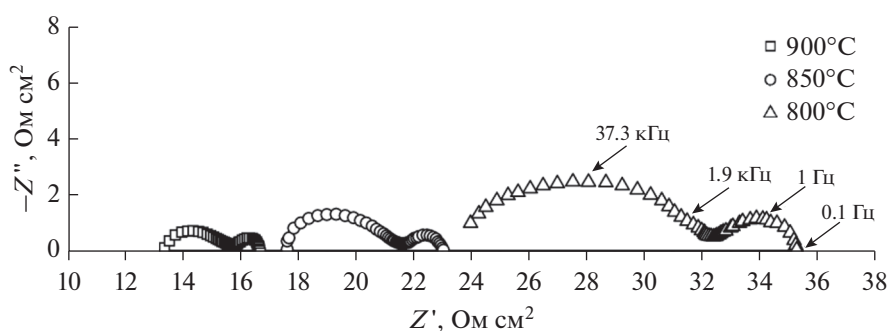
На рис. 3 приведены обобщенные данные по вольт-амперным и мощностным характеристикам модельного С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO в зависимости от рабочей температуры. Величина максимума удельной мощности симметричной топливной ячейки при повы-



**Рис. 2.** РЭМ-изображение поперечного сечения границы электрод PMO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельного С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO.



**Рис. 3.** Вольт-амперные (закрытые символы) и мощностные (открытые символы) характеристики модельного С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO при варьировании рабочей температуры (погрешность измерения температуры  $\pm 3^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 4.** Импедансные спектры С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO, измеренные в режиме ЭДС разомкнутой цепи, при варьировании рабочей температуры (погрешность измерения температуры  $\pm 3^\circ\text{C}$ ).

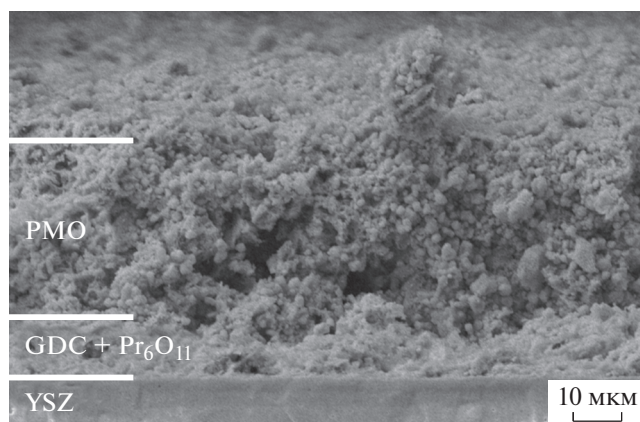
шении температуры от 800 до  $900^\circ\text{C}$  увеличивалась от 13 до  $28 \text{ мВт/см}^2$ .

Для оценки омического и поляризационного вкладов в общее сопротивление топливной ячейки она была исследована методом импедансной спектроскопии в режиме ЭДС разомкнутой цепи. На рис. 4 представлены импедансные спектры образца С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO при варьировании рабочей температуры от 800 до  $900^\circ\text{C}$ . Величину омического сопротивления ( $R_{\text{Ом}}$ ) образца рассчитывали из аппроксимации импедансного спектра на действительную ось сопротивлений в высокочастотном пределе. Данная величина определяется преимущественно сопротивлением материала твердого электролита. Суммарную величину поляризационных потерь на электродах ( $R_{\eta}$ ) рассчитывали исходя из разницы между низко- и высокочастотной отсечками им-

педансного спектра на действительную ось сопротивлений. Полученные расчетные величины  $R_{\text{Ом}}$  и  $R_{\eta}$  с учетом нормировки на площадь электрода обобщены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что основной вклад в мощностные потери топливной ячейки приходится, преимущественно, на омическое сопротивление.

**Таблица 1.** Расчетные величины омического ( $R_{\text{Ом}}$ ) и поляризационного ( $R_{\eta}$ ) сопротивлений С-ТОТЭ состава PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO при варьировании рабочей температуры от 800 до  $900^\circ\text{C}$

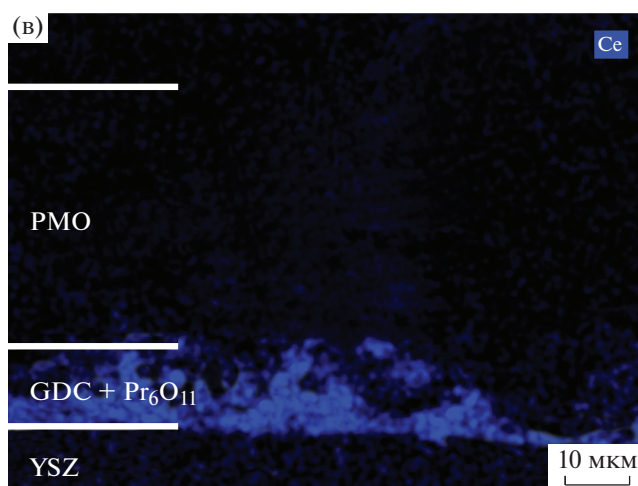
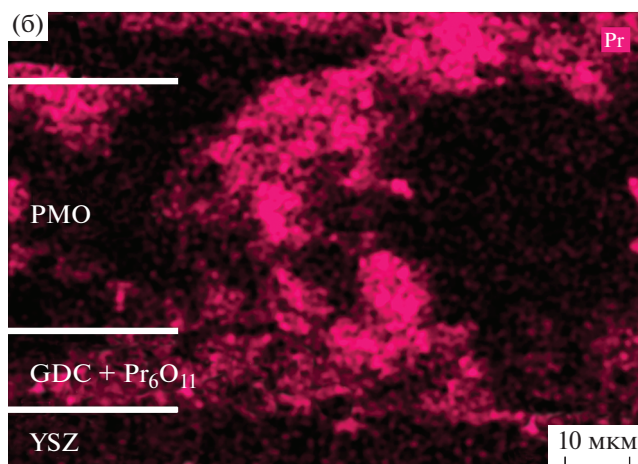
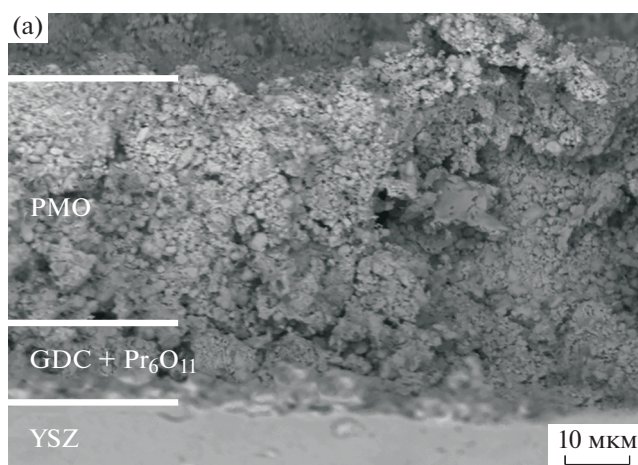
| $T, ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{Ом}}, \text{ Ом см}^2$ | $R_{\eta}, \text{ Ом см}^2$ |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 900                 | 13.3                             | 3.4                         |
| 850                 | 17.6                             | 5.4                         |
| 800                 | 23.4                             | 11.9                        |



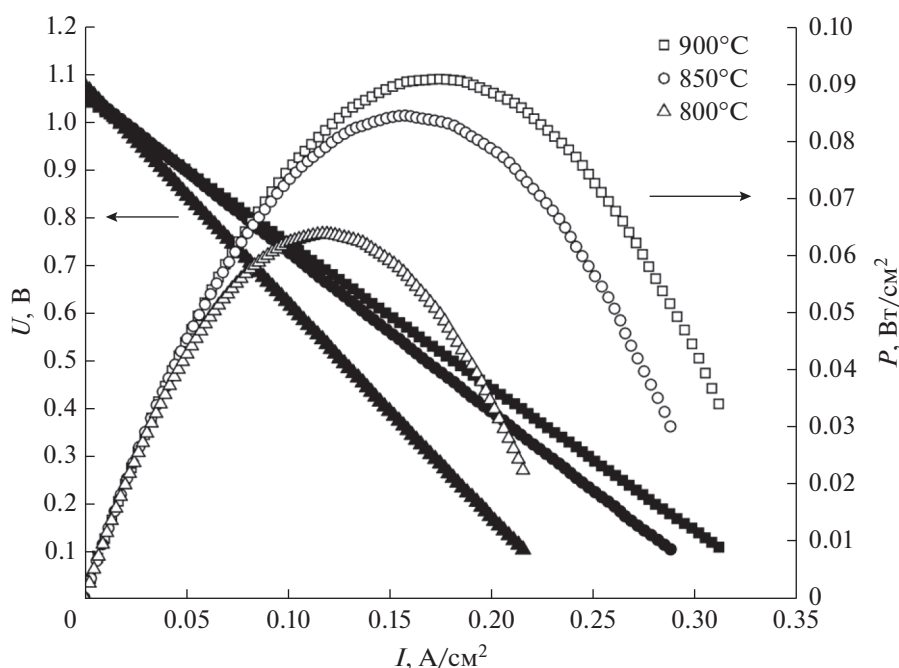
**Рис. 5.** РЭМ-изображение поперечного сечения границы электрод PMO/буферный слой GDC, модифицированный инфильтрацией  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /электролит YSZ модельного C-TOTЭ состава PMO/GDC +  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /YSZ/GDC +  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /PMO.

В последнее время для увеличения удельных мощностных характеристик ТОТЭ, помимо снижения омического сопротивления за счет уменьшения толщины слоя электролита и перехода к электрод-поддерживающим конструкциям, весьма популярными становятся подходы, направленные на повышение электрохимической активности электрода за счет использования метода инфильтрационного введения частиц электроактивной добавки  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  в предварительно созданную пористую структуру. Для формирования последней могут быть использованы материалы твердого электролита или катода [25, 27–29]. Выбор оксида празеодима обусловлен его высокой эффективностью в окислительно-восстановительных реакциях. Также немаловажным фактом является отсутствие взаимодействия между  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и твердыми электролитами YSZ [30] и GDC [25] при температурах до  $1000^\circ\text{C}$ . В этой связи был приготовлен модифицированный образец C-TOTЭ, у которого в буферный пористый слой GDC путем инфильтрации была введена электрокаталитически активная добавка  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (PMO/GDC +  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /YSZ/GDC +  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /PMO).

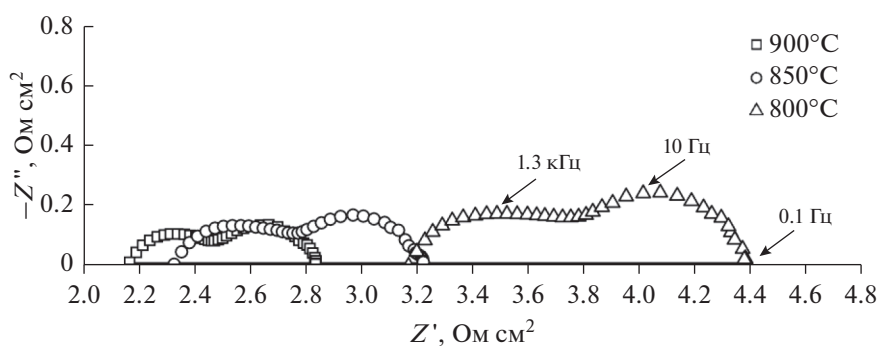
На рис. 5 и 6а приведено РЭМ-изображение границы электрод PMO/буферный слой GDC, модифицированный  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /электролит YSZ. В этом случае подслой GDC также имеет развитую поверхность. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (рис. 6б, 6в) видно, что фаза электроактивной добавки  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  покрывает внутренний объем пор в слое GDC, при этом субмикронные частицы  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  образуют на поверхности GDC связанную структуру, которая должна обеспечивать образование новых электроактивных центров, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.



**Рис. 6.** (а) РЭМ-изображение поперечного сечения границы электрод PMO/буферный слой GDC, модифицированный инфильтрацией  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /электролит YSZ модельного C-TOTЭ состава PMO/GDC +  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /YSZ/GDC +  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ /PMO; (б) карта распределения празеодима (красные области) по поверхности поперечного сечения границы электрод/электролит; (в) карта распределения церия (синие области) по поверхности поперечного сечения границы электрод/электролит.



**Рис. 7.** Вольт-амперные (закрытые символы) и мощностные (открытые символы) характеристики модельного С-ТОТЭ состава  $\text{PMO}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{YSZ}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{PMO}$  при варьировании рабочей температуры (погрешность измерения температуры  $\pm 3^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 8.** Импедансные спектры С-ТОТЭ состава  $\text{PMO}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{YSZ}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{PMO}$ , измеренные в режиме ЭДС разомкнутой цепи, при варьировании рабочей температуры (погрешность измерения температуры  $\pm 3^\circ\text{C}$ ).

На рис. 7 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики модельного С-ТОТЭ состава  $\text{PMO}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{YSZ}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{PMO}$  в зависимости от рабочей температуры. Величина максимума удельной мощности симметричной топливной ячейки при повышении температуры от  $700$  до  $900^\circ\text{C}$  увеличивалась от  $30$  до  $90$  мВт/см<sup>2</sup>. Сравнение мощностных характеристик исследованных модельных С-ТОТЭ показывает, что введение электроактивной добавки  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  в буферный слой GDC обеспечивает трехкратное повышение максимума удельной мощности топливной ячейки.

Исследование модельного С-ТОТЭ состава  $\text{PMO}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{YSZ}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{PMO}$  ме-

тодом импедансной спектроскопии (рис. 8) показало, что введение электроактивной добавки  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  способствует снижению не только величины поляризационных потерь на электродах, но и уменьшает вклад омических потерь. Расчетные величины  $R_{\text{ом}}$  и  $R_{\eta}$  модельного С-ТОТЭ состава  $\text{PMO}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{YSZ}/\text{GDC} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{PMO}$  приведены в табл. 2. Для понимания причин значимого снижения омических потерь проведем сопоставление удельной ионной проводимости используемого твердого электролита YSZ, определенной из данных импедансных измерений симметричной ячейки Pt/YSZ/Pt (рис. 9), с величинами проводимости, рассчитанными из величин  $R_{\text{ом}}$  в экспериментах по исследованию

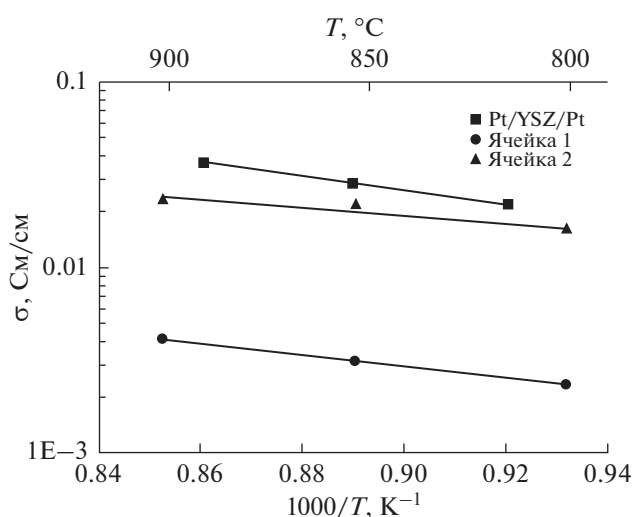
**Таблица 2.** Расчетные величины омического ( $R_{Ом}$ ) и поляризационного ( $R_{П}$ ) сопротивлений С-ТОТЭ состава  $PMO/GDC + Pr_6O_{11}/YSZ/GDC + Pr_6O_{11}/PMO$  при варьировании рабочей температуры от 800 до 900°C

| $T, ^\circ C$ | $R_{Ом}, Ом\ см^2$ | $R_{П}, Ом\ см^2$ |
|---------------|--------------------|-------------------|
| 900           | 2.17               | 0.67              |
| 850           | 2.33               | 0.89              |
| 800           | 3.19               | 1.19              |

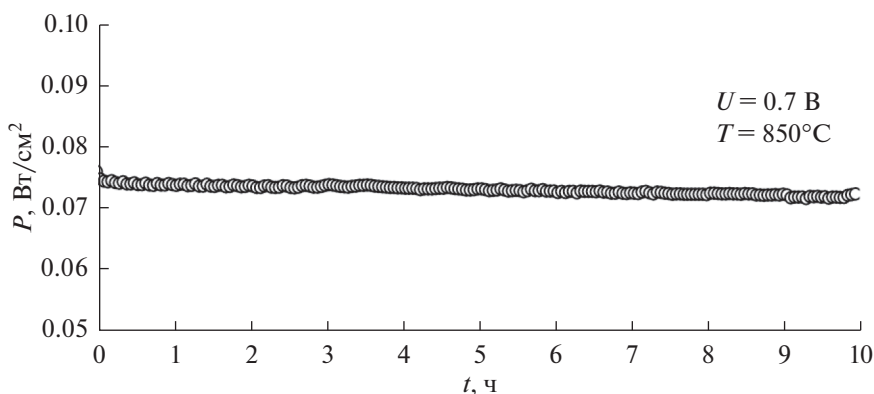
мощностных характеристик топливных ячеек  $PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO$  (ячейка 1) и  $PMO/GDC + Pr_6O_{11}/YSZ/GDC + Pr_6O_{11}/PMO$  (ячейка 2). В случае ячейки 2, где диффузионные пути движения ионов кислорода ограничены фактически толщиной слоя  $YSZ$  (т. к. буферные слои  $GDC$ , покрытые слоем электрокатализато-

ра, выступают в роли электродов), величина проводимости, рассчитанная из величины  $R_{Ом}$ , сопоставима с удельной электропроводностью твердого электролита  $YSZ$ . В случае же ячейки 1, где электролитная мембрана представляет собой совокупность слоев  $GDC/YSZ/GDC$ , его величина проводимости примерно в 6 раз меньше по сравнению с проводимостью твердоэлектролитной мембраны ячейки 2. По всей видимости, в данном случае определяющую роль играет не омическое сопротивление  $YSZ$ , а совокупный вклад сопротивления пористого буферного слоя  $GDC$  и межфазного сопротивления границы  $GDC/YSZ$ , которые увеличивают протяженность диффузионных путей миграции ионов кислорода и способствуют повышению омического сопротивления топливной ячейки в случае  $PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO$ . Несмотря на повышение удельных мощностных характеристик топливной ячейки и снижение ее общего сопротивления, в том числе омической и поляризационной составляющих, соотношение между  $R_{Ом}$  и  $R_{П}$  остается на уровне 3 : 1. На основании этого можно сделать вывод, что, как и в предыдущем случае, омическое сопротивление вносит основной вклад в мощностные потери топливной ячейки. Таким образом, последующее усовершенствование С-ТОТЭ с использованием  $PMO$  в качестве электродного материала может быть связано с переходом от электролит- к электрод-поддерживающей конструкции.

Для проверки временной стабильности электрохимических характеристик С-ТОТЭ состава  $PMO/GDC + Pr_6O_{11}/YSZ/GDC + Pr_6O_{11}/PMO$  были проведены его ресурсные испытания при температуре 850°C в течение 10 ч в условиях работы под нагрузкой в потенциостатическом режиме при напряжении 0.7 В. На рис. 10 приведена зависимость удельной мощности топливной ячейки от времени. Из рисунка видно, что резкого падения мощностных характеристик топливной ячейки под нагрузкой в период проведения экспери-



**Рис. 9.** Сравнение проводимости твердого электролита  $YSZ$  с величинами проводимости, рассчитанными из величины  $R_{Ом}$  для топливных ячеек  $PMO/GDC/YSZ/GDC/PMO$  (ячейка 1) и  $PMO/GDC + Pr_6O_{11}/YSZ/GDC + Pr_6O_{11}/PMO$  (ячейка 2).



**Рис. 10.** Зависимость удельной мощности модельного С-ТОТЭ состава  $PMO/GDC + Pr_6O_{11}/YSZ/GDC + Pr_6O_{11}/PMO$  от времени при напряжении 0.7 В при 850°C.

мента не происходит. Величина снижения удельной мощности топливной ячейки в условиях воздействия нагрузочного напряжения 0.7 В в течение 10 ч непрерывной работы составила ~2.7%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрохимических характеристик модельного С-ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции РМО/GDC/YSZ/GDC/РМО с новым электродным материалом на основе молибдата празеодима РМО, кристаллизующегося во флюоритоподобной структуре, показало достижение максимума удельной мощности 28 мВт/см<sup>2</sup> при 900°C. Модификация буферного пористого слоя GDC методом инфильтрации Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> помогла существенно повысить максимальную удельную мощность до 90 мВт/см<sup>2</sup> при 900°C. Проведенные ресурсные испытания образца С-ТОТЭ состава РМО/GDC + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/YSZ/GDC + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/РМО в течение 10 ч при напряжении 0.7 В показали, что существенной деградации мощностных характеристик топливной ячейки под нагрузкой в период проведения испытаний не наблюдается. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности предложенного электродного материала на основе РМО и разработанных подходов для создания С-ТОТЭ с электродными материалами, которые не имеют перовскитоподобной структуры. Дальнейшее улучшение мощностных характеристик наиболее вероятно может быть достигнуто при переходе к композитным электродам РМО–Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.

### БЛАГОДАРНОСТИ

С.Я. Истомин выражает благодарность поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00454. Синтез материалов выполнен в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин, С.Я., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В. Электродные материалы на основе слож-

ных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. С. 644. [Istomin, S.Ya., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 644.]

- Su, C., Wang, W., Liu, M., Tadó, M.O., and Shao, Z., Progress and prospects in symmetrical solid oxide fuel cells with two identical electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1500188.
- Ruiz-Morales, J.C., Marrero-López, D., Canales-Vázquez, J., and Irvine, J.T., Symmetric and reversible solid oxide fuel cells, *RSC Adv.*, 2011, vol. 1, p. 1403.
- Cowin, P.I., Petit, C.T., Lan, R., Irvine, J.T., and Tao, S., Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 14.
- Ge, X.M., Chan, S.H., Liu, Q.L., and Sun, Q., Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 1156.
- Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. N.Y.: Springer Science & Business Media, 2009. 302 p.
- Tilley, R.J.D., *Perovskites: structure – property relationships*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2016. 327 p.
- Sadykov, V.A., Muzykantov, V.S., Yermeev, N.F., Pelipenko, V.V., Sadovskaya, E.M., Bobin, A.S., Fedorova, Yu.E., Amanbaeva, D.G., and Smirnova, A.L., Solid oxide fuel cell cathodes: importance of chemical composition and morphology, *Catal. Sustain. Energy*, 2015, vol. 2, p. 57.
- Shu, L., Sunarso, J., Hashim, S.S., Mao, J., Zhou, W., and Liang, F., Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 31275.
- Истомин, С.Я., Антипов, Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 686. [Istomin, S.Ya. and Antipov, E.V., Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, p. 686.]
- Kostoglou, G.Ch., Tsiniarakis, G., and Ftikos, Ch., Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, p. 529.
- Zhang, L., Chen, G., Dai, R., Lv, X., Yang, D., and Geng, Sh., A review of the chemical compatibility between oxide electrodes and electrolytes in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2021, vol. 492, p. 229630.
- Van Roosmalen, J.A.M. and Cordfunke, E.H.P., Chemical reactivity and interdiffusion of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and (Zr,Y)O<sub>2</sub>, solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 52, p. 303.
- Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., and Dokiya, M., Thermodynamic Analysis of Reaction Profiles Between LaMO<sub>3</sub> (M=Ni,Co,Mn) and ZrO<sub>2</sub>, *Solid State Ionics*, 1991, vol. 138, p. 2719.
- Dos Santos-Gomez, L., Leon-Reina, L., Porras-Vazquez, J.M., Losilla, E.R., and Marrero-Lopez, D., Chemical stability and compatibility of double per-

- ovskite anode materials for SOFC, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 239, p. 1.
16. Marrero-Lopez, D., Pena-Martínez, J., Ruiz-Morales, J.C., Gabas, M. P., Nunez, M.A. Aranda, G., and Ramos-Barrado, J.R., Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as SOFC anode, *Solid State Ionics*, 2010, vol. 180, p. 1672.
  17. Chen, Y., Cheng, Z., Yang, Y., Yu, W., Tian, D., Lu, X., Ding, Y., and Lin, B., Improved performance of symmetrical solid oxide fuel cells with redox-reversible cermet electrodes, *Mater. Lett.*, 2017, vol. 188, p. 413.
  18. Chen, G., Sun, W., Luo, Y., Liu, H., Geng, S., Yu, K., and Liu, G., Investigation of layered  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_2$  in electrode for low-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 417.
  19. Ni, C., Feng, J., Cui, J., Zhou, J., and Ni, J., An n-type oxide  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$  for both cathode and anode of a solid oxide fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F283.
  20. Лысков, Н.В., Котова, А.И., Истомин, С.Я., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В. Электрохимические свойства электродных материалов на основе  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 100. [Lyskov, N.V., Kotova, A.I., Istomin, S.Ya., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Electrochemical properties of electrode materials based on  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 93.]
  21. Истомин, С.Я., Котова, А.И., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В.  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов. *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. С. 1274. [Istomin, S.Ya., Kotova, A.I., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V.,  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ : A new anode material for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 1291.]
  22. Антипин, А.М., Алексеева, О.А., Сорокина, Н.И., Кускова, А.Н., Артемов, В.В., Мурзин, В.Ю., Харитоновна, Е.П., Орлова, Е.А., Воронкова, В.И. Строение соединения  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , обладающего смешанной электронно-ионной проводимостью. *Кристаллография*. 2015. Т. 60. С. 704. [Antipin, A.M., Alekseeva, O.A., Sorokina, N.I., Kuskova, A.N., Artemov, V.V., Murzin, V.Y., Kharitonova, E.P., Orlova, E.A., and Voronkova, V.I., Structure of compound  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  exhibiting mixed electronic-ionic conductivity, *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, p. 640.]
  23. Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeev, M.V., Leonidova, O.N., and Kozhevnikov, V.L., Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  and  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 615, p. 395.
  24. Tsai, M., Greenblatt, M., and McCarroll, W.H., Oxide ion conductivity in  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; x = 0.5$ ), *Chem. Mater.*, 1989, vol. 1, p. 253.
  25. Лысков, Н.В., Галин, М.З., Напольский, К.С., Росляков, И.В., Мазо, Г.Н. Повышение электрохимической активности границы  $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ /пористый слой  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  при инфильтрационном введении  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 670. [Lyskov, N.V., Galin, M.Z., Napol'skii, K.S., Roslyakov, I.V., and Mazo, G.N., Increasing the electrochemical activity of the interface  $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ /porous  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  layer by infiltrating  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 670.]
  26. Martinez-Lope, M.J., Alonso, J.A., Sheptyakov, D., and Pomyakushin, V., Preparation and structural study from neutron diffraction data of  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *J. Solid State Chem.*, 2010, vol. 183, p. 2974.
  27. Ding, D., Li, X., Lai, S.Y., Gerdes, K., and Liu, M., Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 552.
  28. Nicollet, C., Flura, A., Vibhu, V., Rougier, A., Bassat, J.M., and Grenier, J.C., An innovative efficient oxygen electrode for SOFC:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrated into Gd-doped ceria backbone, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 15538.
  29. Connor, P.A., Yue, X., Savaniu, C.D., Price, R., Triantafyllou, G., Cassidy, M., Kerherve, G., Payne, D.J., Maher, R.C., Cohen, L.F., Tomov, R.I., Glowacki, B.A., Kumar, R.V., and Irvine, J.T.S., Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, p. 1800120.
  30. Taguchi, H., Chiba, R., Komatsu, T., Orui, H., Watanabe, K., and Hayashi, K., LNF SOFC cathodes with active layer using  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  or Pr-doped  $\text{CeO}_2$ , *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 768.

УДК 546.04+544.653

## К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РЕДОКС-ПАРЫ $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ В ПОЛИАНИОННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ<sup>1</sup>

© 2022 г. О. А. Дрожжин<sup>a, b, \*</sup>, А. М. Алексеева<sup>a</sup>, О. А. Тябликов<sup>b</sup>,  
А. П. Маренко<sup>a</sup>, Е. В. Антипов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, Россия

<sup>b</sup>Сколковский институт науки и технологии, Большой бул., 30, стр. 1, Москва, Россия

\*e-mail: drozhzhin@hotmail.com

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 30.04.2022 г.

В статье рассмотрены электрохимические свойства никельсодержащих полианионных катодных материалов металл-ионных аккумуляторов, кристаллизующихся в трех структурных типах: оливин, NASICON и  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>. В качестве объектов исследования выбраны: LiFe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> (оливин), Na<sub>1+2x</sub>Ni<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NASICON), а также Na<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>). Образцы получены различными методами синтеза, исследован их фазовый состав, кристаллическая структура и морфология. Показано, что материалы на основе LiFe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> и Na<sub>1+2x</sub>Ni<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> претерпевают необратимые структурные изменения в ходе первого заряда, что сопровождается набором существенной необратимой электрохимической емкости (~70–100 мА ч г<sup>-1</sup>). При циклировании Na<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в натриевой полужайке электрохимическую активность проявляет только редокс-пара Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup>. В работе обсуждается взаимосвязь структурных особенностей исследованных соединений и их электрохимических свойств.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, натрий-ионный аккумулятор, высоковольтный катодный материал, никельсодержащие катоды, оливин, NASICON,  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>

DOI: 10.31857/S0424857022110056

### ВВЕДЕНИЕ

Впечатляющий успех литий-ионной технологии, захватывающей все новые рынки и ниши применения, стал возможен во многом благодаря значительному приросту в энергоёмкости ячеек, не в последнюю очередь связанному с их высоким рабочим напряжением. Применение LiCoO<sub>2</sub> в качестве катодного материала позволило увеличить этот параметр втрое по сравнению с предыдущими электрохимическими системами, основанными на водных электролитах (~3.7 против ~1.2 В) [1]. Таким образом, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее высоковольтными из когда-либо разрабатываемых электрохимических систем. Дальнейшее повышение потенциала катода может дать новый импульс для развития ЛИА и родственных технологий (в первую очередь – натрий-ионных аккумуляторов, НИА) [2–5].

На сегодняшний день наиболее распространённые катодные материалы ЛИА являются производными сложного оксида LiNiO<sub>2</sub> при частичном замещении никеля на другие переходные и/или непереходные металлы. В так называемых NMC- и NCA-оксидах, имеющих состав Li(Ni, Mn, Co)O<sub>2</sub> и Li(Ni, Co, Al)O<sub>2</sub> соответственно, доля никеля в позициях переходного металла составляет 80–90% [3, 6]. Основным активным катионом в этих соединениях выступает Ni<sup>2+</sup>, который в ходе заряда окисляется до Ni<sup>4+</sup>, обеспечивая рабочее окно потенциалов ~2.8–4.3 В отн. Li/Li<sup>+</sup>. Наиболее высокие рабочие потенциалы в катодных материалах ЛИА и НИА могут быть достигнуты для так называемых “полианионных” соединений, родоначальником которых можно считать LiFePO<sub>4</sub> со структурой оливина [7]. Индуктивный эффект анионных групп (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, VO<sub>3</sub><sup>3-</sup> и т.д.) приводит к повышению редокс-потенциала пар M<sup>n+</sup>/M<sup>n+1</sup> на 1–3 В по

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



сравнению с потенциалом оксидных или сульфидных материалов [7–15]. Рекордные значения потенциала характерны для никельсодержащих полианионных соединений. Однако в большинстве случаев данное утверждение носит характер теоретической оценки, поскольку потенциал пары  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  для многих полианионных материалов превышает 5.0 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , в отличие от ранее упомянутых оксидных катодов. Это приводит к серьезным проблемам при экспериментальном исследовании материалов из-за необратимого окисления используемых электролитов [16–20]. Единственным никель-содержащим полианионным материалом, для которого была достоверно продемонстрирована обратимая (де)интеркаляция катионов щелочного металла, является фосфато-пирофосфат  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , хотя и в этом случае наблюдается высокий вклад процесса окисления электролита в общую зарядную емкость ячейки [21]. Для решения этой проблемы проводят модификацию электролита путем использования более стойких к окислению растворителей, добавления интерфейс-формирующих компонентов или путем повышения концентрации соли [22–25]. Кроме того, продолжается активный поиск новых никельсодержащих материалов, имеющих стабильный анионный каркас и достаточно низкие энергетические барьеры для диффузии катионов щелочных металлов.

В настоящей статье представлены результаты работы по получению и исследованию никельсодержащих полианионных катодных материалов, кристаллизующихся в трех структурных типах:  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$  (структурный тип оливина),  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NASICON), а также  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  ( $\alpha$ - $\text{CrPO}_4$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Синтез материалов*

В ходе работ использованы реагенты производства компании Sigma Aldrich ( $\geq 99.9\%$ ). Содержание воды в кристаллогидратах солей переходных металлов определяли термогравиметрическим анализом.

**$\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ .** Образцы  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$  получали сольвотермальным методом с использованием  $\text{LiOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также кристаллогидратов сульфатов  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве источников переходных металлов. Синтез проводили путем смешивания сульфатов железа и никеля с фосфорной кислотой с последующим введением в реакционную смесь гидроксида лития. Детальное описание и постадийное исследование использованного метода синтеза представлено в ранее опубликованных работах [26, 27]. Длительность сольвотермальной обработки варьировали в пределах 3–12 ч, температуру – от 190 до 250°C.

Для получения проводящего углеродного покрытия полученные образцы  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$  смешивали с источником углерода (глюкозой) и отжигали при температуре 650°C в течение 5 ч в токе аргона.

**$\text{Na}_3\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$ .** Синтез сложного фосфата никеля и циркония  $\text{Na}_3\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$  был впервые опубликован в [28]. Получение порошкообразного образца проводили золь–гель-методом с дальнейшим двухстадийным отжигом. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . На первом этапе синтеза оксохлорид циркония и нитрат никеля растворяли при активном перемешивании в минимальном количестве дистиллированной воды при 80°C в стакане объемом 50 мл. Карбонат натрия и дигидрофосфат аммония растворяли в 1.5–2 мл концентрированной азотной кислоты, а затем приливали к раствору оксохлорида циркония и нитрата никеля. Полученный раствор переливали в фарфоровую чашку объемом 100–200 мл и упаривали на воздухе при 80°C до полного испарения растворителя. Фарфоровую чашку охлаждали, остаток переносили в агатовую ступку и перетирали в течение 5–10 мин. После этого полученный образец отжигали на воздухе при температуре 350°C в течение 3 ч и при 750°C в течение 7 ч с промежуточным помолом в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 Classic line со скоростью 300 об./мин в течение 1.5 ч.

**$\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ .** Для синтеза образцов  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  использовали золь–гель-метод. Стехиометрические количества  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  растворяли в 30 мл воды. К полученному раствору добавляли водный раствор цитрата аммония, и путем добавления раствора аммиака доводили pH до 7 ( $\pm 0.2$ ). На следующем этапе в реакционную смесь вводили акриламид и N-метилен-бис-акриламид, после чего перемешивали в течение 30 мин. Затем раствор нагревали до 85–90°C и добавляли несколько капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  для инициирования процесса радикальной полимеризации с последующим гелеобразованием. Полученный гель отжигали на воздухе при температуре 600°C в течение 6 ч, после чего измельчали в планетарной мельнице и еще раз отжигали в течение 1 ч при температуре 650°C в случае  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  и при 850°C в случае  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ .

### *Характеризация материалов*

Порошковые рентгеновские дифракционные данные для поликристаллических образцов и электродов получали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Panalytical Aeris Research (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , геометрия Брегга–

Брентано, PiXcel детектор, интервал съемки  $2\theta \sim 3.000^\circ\text{--}120.000^\circ$ , шаг  $0.005^\circ$ ), камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G670, излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , Ge(111) монохроматор, угловой диапазон  $2\theta \sim 3.000\text{--}100.300^\circ$ , шаг  $0.005^\circ$ ), а также дифрактометра STOE STADI P (излучение  $\text{CoK}_{\alpha 1}$ , Ge(111) монохроматор, угловой диапазон  $2\theta \sim 3.000^\circ\text{--}100.300^\circ$ , шаг  $0.01^\circ$ , линейный PSD-детектор). Для обработки данных порошковой рентгеновской дифракции применяли комплекс программ STOE WinXPow [29] и JANA2006 [30], базы данных PDF-2+ [31] и PDF-4+ [32].

Исследование морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV (ускоряющее напряжение 30 кВ, LaB<sub>6</sub>-катод). Катионный состав поликристаллических образцов и электродов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного детектора вторичного рентгеновского излучения "INCA" (Energy+, Oxford instruments, Si-(Li)-детектор). Для термогравиметрического анализа (ТГА) использовали термический анализатор Netzsch STA-449. Измерения осуществляли на воздухе/или в токе аргона в различных температурных диапазонах со скоростью нагрева 10 К/мин.

Электрохимические испытания проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. Для приготовления электродных материалов в агатовой ступке смешивали 80 мас. % активного вещества, 10 мас. % поливинилиденфторид (PVdF), растворенного в *n*-метилпирролидоне (NMP), и 10 мас. % сажи марки "Timcal Super C". Полученную пасту наносили равномерным слоем на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора DoctorBlade. Фольгу с нанесенным материалом высушивали на воздухе при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 30 мин для испарения растворителя. Затем из фольги вырезали электроды в виде дисков диаметром 16 мм, взвешивали и высушивали в вакууме при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. В качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане в случае литиевых ячеек и 1 М раствор  $\text{NaPF}_6$  в пропиленкарбонате с добавлением 3 мас. % фторэтиленкарбоната – в случае натриевых. Противоеlectродом и электродом сравнения служил металлический литий или натрий соответственно. Основными электрохимическими методами исследования являлись гальваностатическое циклирование с пределом по потенциалу (ГЦ) и циклическая вольтамперометрия (ЦВ).

Исследование методом порошковой рентгеновской дифракции в процессе электрохимических экспериментов (в режиме *operando*) проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (геометрия Брегга–Брентано, излучение

$\text{CuK}_{\alpha}$ , LynxEye детектор) и двухэлектродной электрохимической ячейки собственной разработки, конструкция которой предусматривает наличие Ве-окошка со стороны катода. Дифрактограммы регистрировали в узком угловом диапазоне ( $2\theta \sim 28^\circ\text{--}33^\circ$ ) каждые 15 мин при проведении ГЦ при плотности тока 0.1 С.

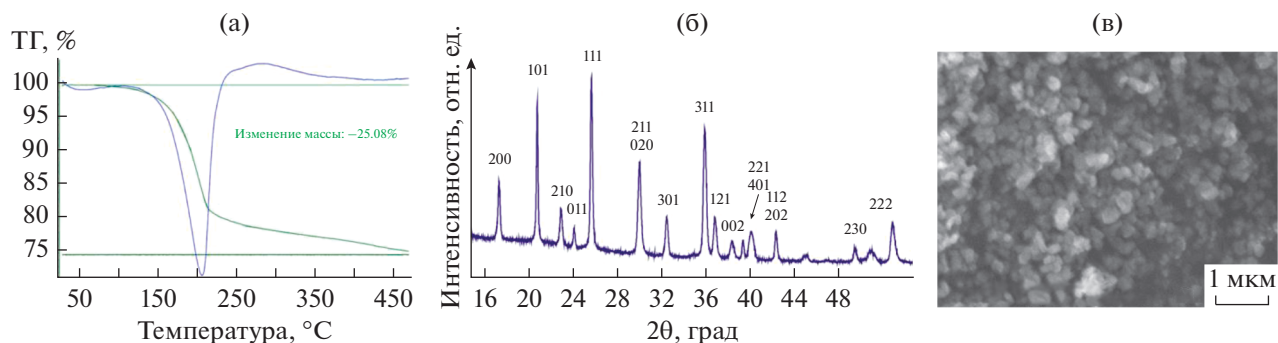
## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *LiFe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>*

Для получения смешанного трифилина  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$  использовали широко распространенную методику сольвотермального синтеза, предусматривающую образование гидроксофосфата  $M_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) в качестве прекурсора [26, 27]. Этот метод позволяет получать образцы изоструктурного катодного материала  $\text{LiFePO}_4$  при температуре  $190^\circ\text{C}$ . Однако синтез образцов оливина смешанного состава по данной методике приводит к получению в качестве основного продукта соединения, которое (по данным порошковой рентгеновской дифракции и РСМА) может быть идентифицировано как кристаллогидрат смешанного фосфата никеля и железа  $(\text{Ni}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Результаты ТГА полученного интермедиата (рис. 1а) свидетельствуют о протекании реакции дегидратации в температурном диапазоне от  $157$  до  $219^\circ\text{C}$ , что существенно выше температуры дегидратации  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [33]. Повышение температуры сольвотермального синтеза до  $250^\circ\text{C}$  привело к получению однофазного образца смешанного фосфата  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$  (рис. 1б). Полнопрофильным уточнением дифракционных данных методом Ле-Бейля в ромбической сингонии (пр.гр. *Pnma*,  $Z = 4$ ) получены значения параметров и объема элементарной ячейки:  $a = 10.1917(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9390(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.6911(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 283.9(1) \text{ \AA}^3$ , являющиеся промежуточными между таковыми для  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  [7, 20]. По данным СЭМ (рис. 1в), образец состоит из частиц, имеющих форму параллелепипеда со скругленными краями с толщиной  $\sim 100$  нм и длиной  $\sim 200$  нм. Значение соотношения  $\text{Fe}/\text{Ni} = 1$ , соответствующее номинальному, подтверждено РСМА ( $\text{Fe}/\text{Ni} = 1.02(4)$ ).

Электрохимические свойства материала с нанесенным углеродным покрытием,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ , были исследованы в литиевой полуячейке с электролитом на основе  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане, ранее продемонстрировавшим удовлетворительную стабильность в диапазоне 4–5.3 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [34, 35].

Как можно видеть из рис. 2а, на первом цикле ЦВ наблюдается пик в области 3.5 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , соответствующий редокс-переходу  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Форма пика характерна для материалов со структурой оливина, в которых позиции переходного



**Рис. 1.** (а) Результаты ТГА интермедиата  $(Ni,Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . (б) Участок дифрактограммы, полученной для образца  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4$  (излучение  $CuK\alpha$ ), рефлексы проиндексированы в ромбической сингонии (пр.гр.  $Rnma$ ) с параметрами  $a = 10.1917(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9390(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.6911(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 283.9(1) \text{ \AA}^3$ . (в) Изображение СЭМ для образца  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4$ .

металла занимают несколько различных *d*-катионов: резкий рост пика, характерный для двухфазного процесса, сопровождается более плавным спадом, типичным для твердорастворного механизма [36, 37]. Начиная с потенциала 4.5 В, анодный ток снова увеличивается, и на зарядной кривой появляется несколько слабо выраженных пиков. Этот процесс, как видно из катодной ветви ЦВ, является необратимым, но при дальнейшем восстановлении, в области  $\approx 3.4$  В, формируется катодный пик, имеющий характерную для твердорастворного механизма симметричную форму и соответствующий переходу  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ .

Кривая ЦВ, полученная в первом цикле для  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4/C$ , в целом похожа на кривые, представленные ранее для замещенных материалов со структурой оливина, например  $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  [36–38], но с необратимым редокс-переходом для второго (высоковольтного) катиона, т.е. Ni. На втором цикле анодный пик, соответствующий переходу  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , сужается, а интенсивность пиков при потенциале выше 4.5 В существенно падает.

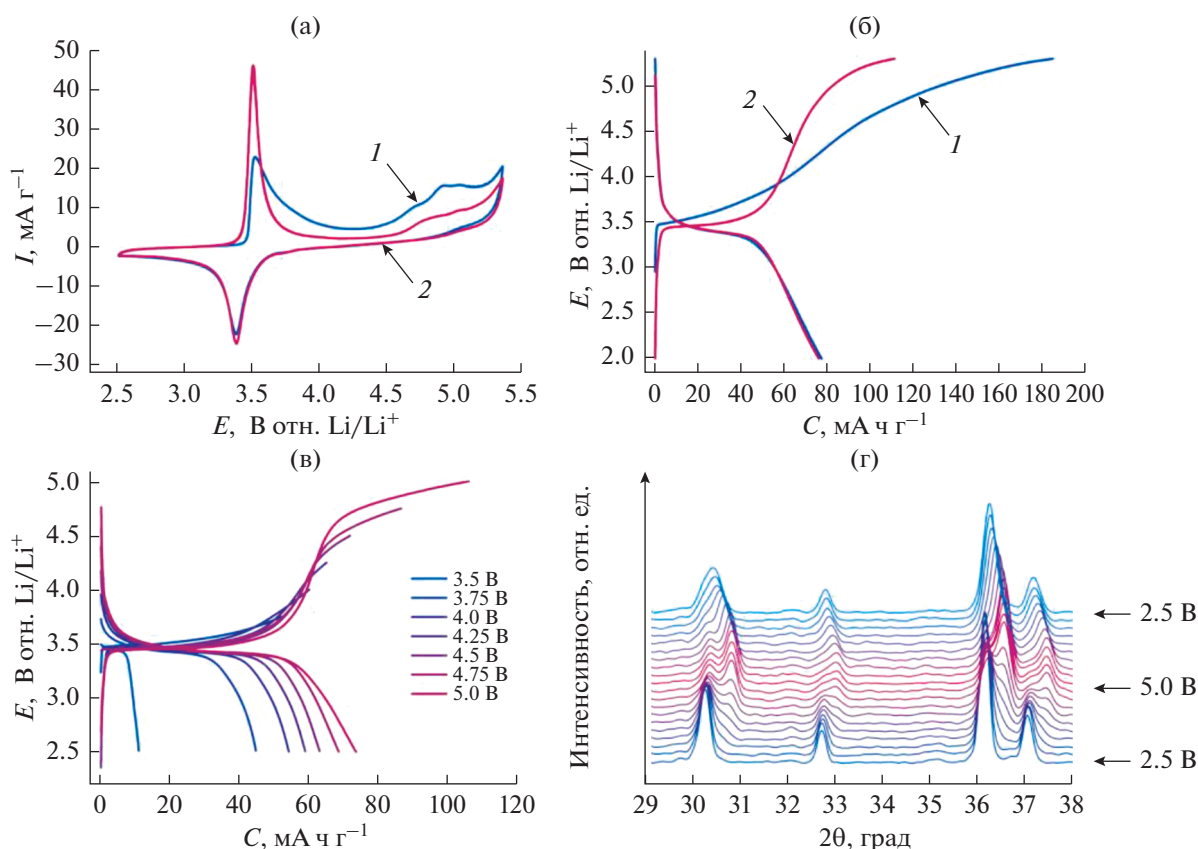
Результаты ГЦ  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4/C$  (рис. 2б) хорошо согласуются с данными ЦВ. На первом заряде до 5.3 В отн.  $Li/Li^+$  емкость составляет  $\approx 190 \text{ mA h g}^{-1}$ , тогда как на разряде лишь  $\approx 80 \text{ mA h g}^{-1}$ . Таким образом, наблюдается обратимая (де)интеркаляция  $\approx 0.5Li^+$  на формульную единицу, что соответствует редокс-переходу  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Необратимая емкость при высоких потенциалах ко второму циклу падает от 110 до 30  $\text{mA h g}^{-1}$ . Стоит отметить, что понижение предела потенциала при ГЦ не приводит к изменению разрядной емкости (рис. 2в). Процессы заряда–разряда являются обратимыми только до потенциала  $\approx 4.5$  В отн.  $Li/Li^+$ , а дальнейшее повышение потенциала сопровождается ростом необратимой зарядной емкости.

Более подробная информация о фазовых переходах, сопровождающих процессы заряда–разря-

да  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4/C$ , может быть получена методом *operando* порошковой рентгеновской дифракции (рис. 2г). Видно, что в ходе заряда материал окисляется по двухфазному механизму с образованием промежуточной фазы, аналогично уже упомянутому  $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ . Однако разряд  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4/C$  протекает преимущественно по твердорастворному механизму, а конечная “точка” разряда, т.е. фаза, образовавшаяся по окончании эксперимента, отличается от исходной. Сдвиг рефлексов в область больших углов  $2\theta$ , наблюдающийся на рентгенограмме по окончании эксперимента, свидетельствует об уменьшении параметров ячейки разряженного фосфата. По данным *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции объем ячейки разряженной фазы можно оценить, как  $279.3(5) \text{ \AA}^3$ , что на  $\approx 1.5\%$  меньше объема исходного соединения. Это хорошо соотносится с необратимостью, о которой свидетельствуют результаты электрохимических исследований. Таким образом, обратимого редокс-перехода  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  для  $LiFe_{0.5}Ni_{0.5}PO_4$  обнаружено не было, а необратимый процесс, протекающий при первом заряде материала при потенциалах выше 4.5 В отн.  $Li/Li^+$ , вероятно, связан с необратимыми структурными изменениями, сопровождающимися извлечением лития (например, миграцией катионов никеля в позиции  $Li^+$ , как это было обнаружено для  $Co^{3+}$  в  $Li_{1-x}CoPO_4$  [39]).

### $Na_3NiZr(PO_4)_3$

Рентгенограмма образца номинального состава  $Na_3NiZr(PO_4)_3$ , полученного золь–гель-методом, показана на рис. 3а. Рефлексы могут быть проиндексированы в ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке с параметрами, соответствующими структурному типу NASICON. Полнопрофильным уточнением порошковых дифракционных данных методом Ле-Бейля в пр. гр.  $R\bar{3}c$  получены значения параметров и объема эле-

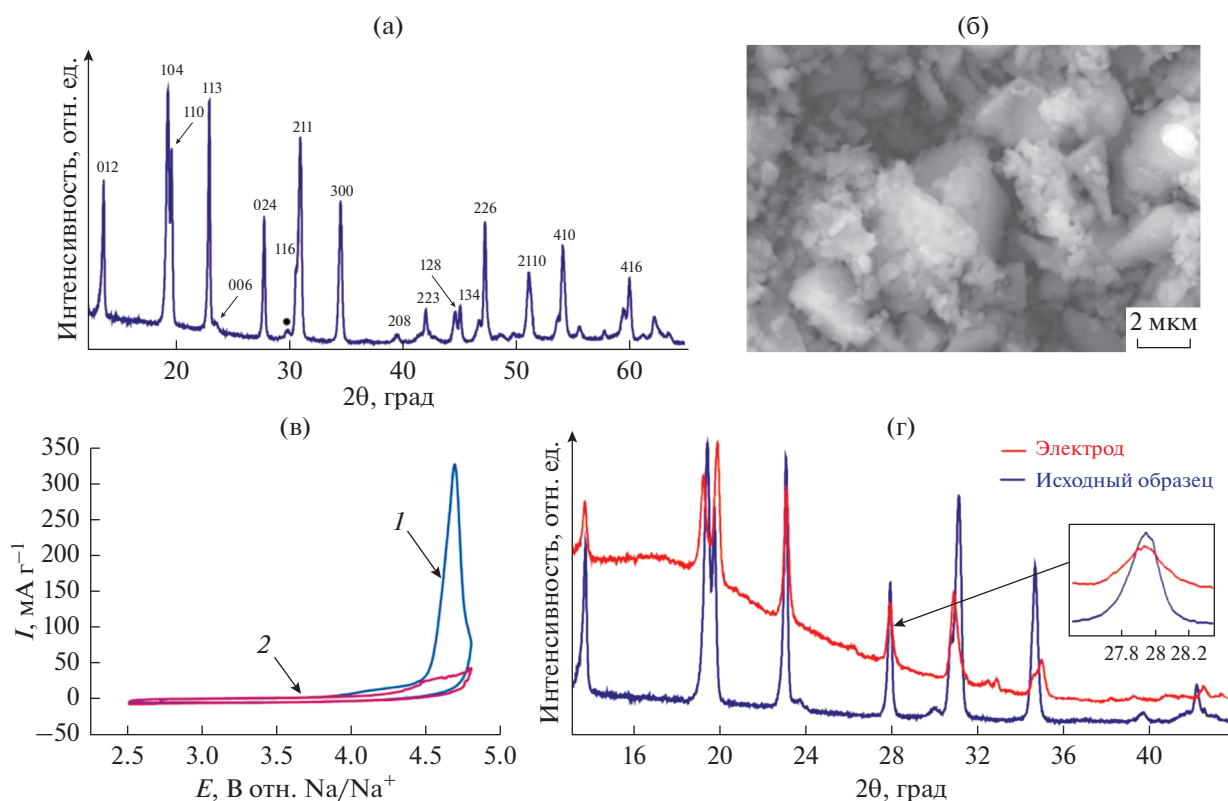


**Рис. 2.** Результаты электрохимического исследования  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ : а – кривые ЦВ для первых двух циклов (0.05 мВ/с, 2.5–5.3 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ); б – гальваностатический заряд–разряд (20 мА/г, 2.0–5.3 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ); в – гальваностатический заряд–разряд с переменным анодным пределом потенциала (от 3.5 до 5.0 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ); г – дифрактограммы (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ), полученные в режиме *operando* при заряде и разряде  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ .

ментарной ячейки:  $a = 8.8915(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.315(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1527.9(3) \text{ \AA}^3$ , незначительно превышающие значения, опубликованные ранее для  $\text{Na}_3\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$  [28]. На рентгенограмме также присутствуют слабые примесные рефлексы (относительная интенсивность  $\leq 4\%$ ), которые могут быть идентифицированы, как принадлежащие тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  (PDF-2 # [50-1089]).

Согласно данным СЭМ (рис. 3б), образец  $\text{Na}_3\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$  состоит из субмикронных кристаллитов неправильной формы, объединенных в агломераты размером 5–10 мкм. Полученные методом РСМА значения соотношений  $\text{Ni}/\text{Zr} = 0.7(1)$ ,  $\text{Na}/(\text{Ni} + \text{Zr}) = 1.4(2)$  отличаются от номинальных, что может свидетельствовать о дефиците никеля в составе соединения. Принимая во внимание отличие параметров ячейки от литературных данных, предполагаемый состав соединения может быть записан, как  $\text{Na}_{2.6(1)}\text{Ni}_{0.8(1)}\text{Zr}_{1.2(1)}(\text{PO}_4)_3$ , что соответствует  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 0.8$ .

На кривой ЦВ первого цикла, полученной в натриевой ячейке с  $\text{Na}_{2.6}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$  в качестве катода, обнаружен интенсивный необратимый анодный пик при  $\approx 4.7$  В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . Расчетная емкость составила  $70 \text{ mA h g}^{-1}$ , что эквивалентно извлечению  $1.3 \text{ Na}^+$  на формульную единицу. На втором и третьем циклах электрохимическая активность не наблюдается. Для исследования природы наблюдаемой необратимости электрод  $\text{Na}_{2.6}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$  после 3 циклов заряда–разряда заряжали до 5 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  и исследовали методом *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции и СЭМ с применением РСМА. Сопоставление рентгенограмм исходного образца и заряженного электрода показано на рис. 3г. На рентгенограмме электрода сохраняются основные рефлексы исходного соединения, но наблюдается изменение положения и относительной интенсивности рефлексов, а также существенное уширение рефлексов. Полнопрофильное уточнение порошковых дифракционных данных, полученных для заряженного электрода методом Ле-Бейля, позво-



**Рис. 3.** (а) Участок дифрактограммы образца номинального состава  $\text{Na}_3\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$ . Рефлексы проиндексированы в ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке с параметрами ячейки  $a = 8.8915(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.315(2) \text{ \AA}$ . Знаком “•” отмечены рефлексы, принадлежащие  $\text{ZrO}_2$ . (б) Изображение СЭМ, полученное для образца номинального состава  $\text{Na}_3\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$ . (в) Результаты ЦВ для этого образца (0.1 мВ/с, 2.5–4.8 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ). (г) Сопоставление участков рентгенограмм исходного образца (нижняя) и электрода, подвергнутого 3 циклам заряда–разряда в диапазоне потенциалов 2.5–5.0 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  с последующим зарядом до 5 В (верхняя). На выделенном фрагменте показано уширение рефлекса (024) после электрохимических исследований.

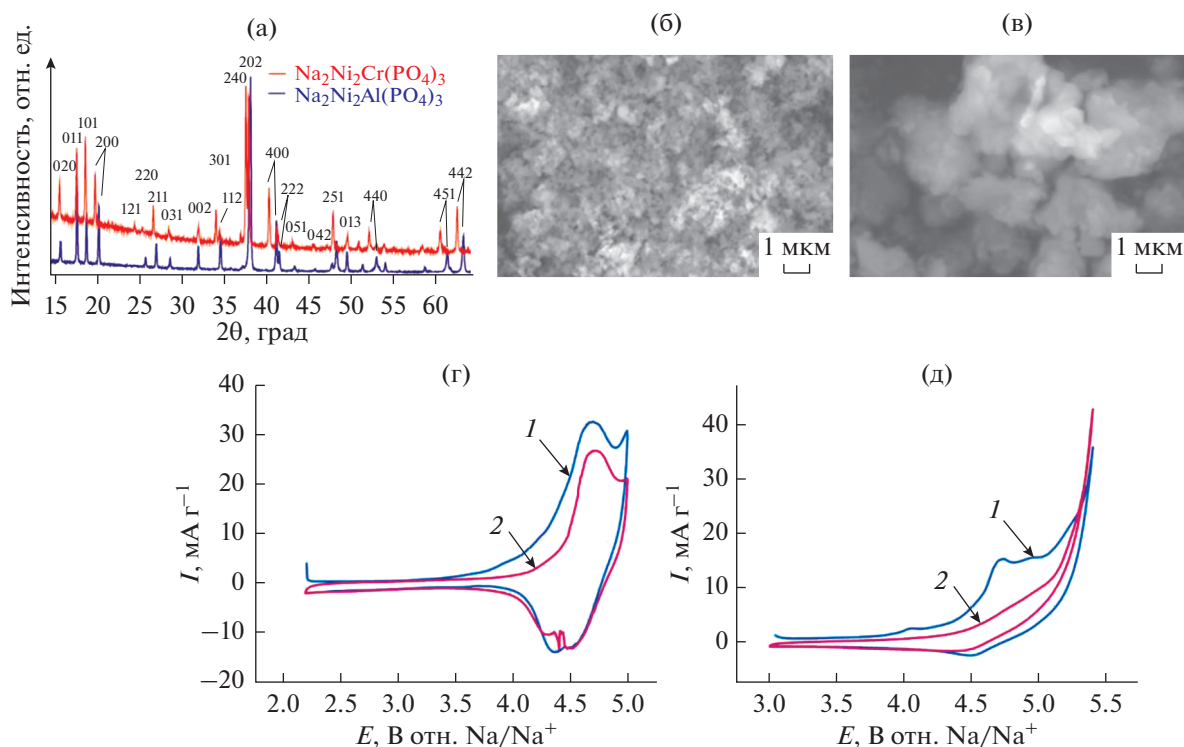
ляет выделить две фазы со структурой NASICON. Объем ячейки основной по содержанию фазы ( $a = 8.8207(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.743(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1532.5(3) \text{ \AA}^3$ ) больше такового для исходного соединения, а параметры ячейки близки к параметрам  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [40]. Вторая фаза, содержание которой существенно ниже – порядка 10–20%, – напротив, характеризуется меньшим объемом ячейки, а параметры ( $a = 8.886(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.292(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 1517.4(4) \text{ \AA}^3$ ) близки к параметрам исходного соединения. Результаты СЭМ/РСМА подтверждают деградацию кристаллитов исходного вещества, а также свидетельствуют о значительном понижении относительного содержания и натрия, и никеля по сравнению с исходным ( $\text{Ni}/\text{Zr} = 0.3(1)$ ,  $\text{Na}/(\text{Ni} + \text{Zr}) = 1.0(2)$ ).

По совокупности полученных данных, можно предположить, что процесс извлечения  $\text{Na}^+$  из  $\text{Na}_{2.6}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$  сопровождается растворением катионов никеля (либо их переходом в аморфный приповерхностный слой) и образованием электрохимически неактивного продукта, близ-

кого по составу и параметрам элементарной ячейки к  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Обратимой (де)интеркаляции  $\text{Na}^+$  в  $\text{Na}_{2.6}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$  не обнаружено.

#### $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$

Однофазные образцы  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  получены золь–гель-методом (рис. 4а). Все рефлексы на дифрактограммах полученных образцов могут быть проиндексированы в ромбической сингонии (пр. гр. *Imma*,  $Z = 4$ ) с параметрами, согласующимися с литературными данными [41, 42]:  $a = 10.3420(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0952(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4721(1) \text{ \AA}$  для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ , и  $a = 10.1452(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0196(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4789(1) \text{ \AA}$  для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ . Оба образца состоят из субмикронных (~100–300 нм) частиц, которые в случае  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  объединены в агломераты микронного размера. По данным РСМА, катионное соотношение в полученных образцах соответствует номинальному.



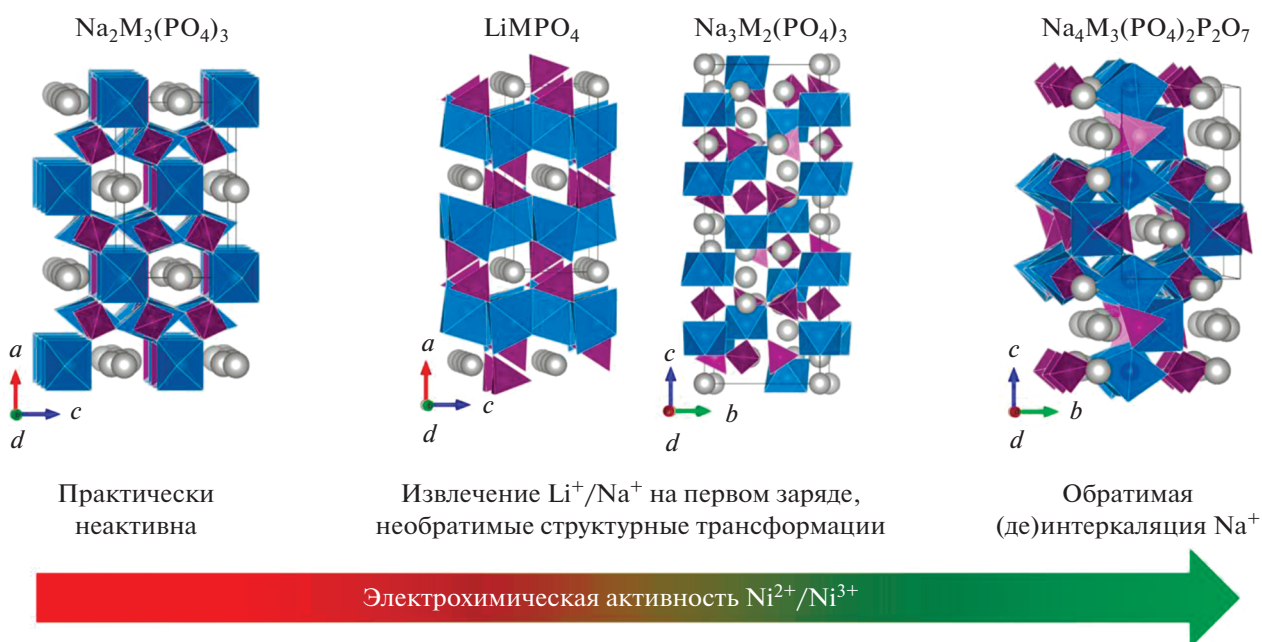
**Рис. 4.** (а) Участки рентгенограмм  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  (верхняя) и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  (нижняя) (излучение  $\text{CoK}\alpha_1$ ). Рефлексы проиндексированы в ромбической сингонии (пр. гр. *Imma*,  $Z = 4$ ) с параметрами, указанными в тексте. (б) Изображение СЭМ для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ . (в) Изображение СЭМ для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ . (г) Данные ЦВ для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  (0.05 мВ/с, 2.5–5.3 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ). (д) Данные ЦВ для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  (0.05 мВ/с, 2.5–5.3 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ).

На кривых ЦВ для электрода  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  в натриевой полужайке (рис. 4г) присутствует один обратимый пик в области  $\approx 4.6$  В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , емкость которого соответствует  $\approx 30$   $\text{mA ч г}^{-1}$ . Результаты аналогичного исследования  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ , в структуре которого отсутствует второй катион с переменной степенью окисления, свидетельствуют об отсутствии значимой электрохимической активности в данном диапазоне потенциалов (рис. 4д). Крайне слабо выраженные пики, заметные для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  на  $\approx 4.7$  В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  на анодном ходу и  $\approx 4.5$  В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  — на катодном, имеют емкость не более 3  $\text{mA ч г}^{-1}$  и исчезают уже на втором цикле ЦВ. Это позволяет заключить, что наблюдаемая для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  электрохимическая активность связана с редокс-переходом  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  (и составляет около 60% от теоретического значения в 53  $\text{mA ч г}^{-1}$  в расчете на (де)интеркаляцию одного катиона  $\text{Na}^+$ ), а редокс-пара  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  в обоих исследованных соединениях электрохимически не активна.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подводя итог изложенным выше данным, можно отметить два разных типа поведения изу-

ченных полианионных материалов, содержащих катионы  $\text{Ni}^{2+}$ : 1) необратимые структурные изменения в ходе первого заряда, сопровождающиеся набором достаточно большой необратимой электрохимической емкости ( $\sim 70$ – $100$   $\text{mA ч г}^{-1}$ ), — для соединений со структурами типа оливин и NASICON, и 2) практически полная электрохимическая инертность — для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  со структурой типа  $\alpha$ - $\text{CrPO}_4$ . Мы полагаем, что в обоих случаях причиной является, наравне с высоким потенциалом пары  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , крайне небольшой радиус катиона  $\text{Ni}^{3+}$  —  $0.56$  Å в октаэдрическом окружении. Наиболее активно исследуемые полианионные материалы имеют структуры, устойчивые с более крупными В-катионами (в первую очередь  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ , радиусы которых составляют 0.78, 0.83 и 0.64 Å соответственно). Электрохимическое окисление  $\text{Ni}^{2+}$  в таких материалах, вероятно, крайне затруднено (по меньшей мере в стандартных условиях), поскольку сопровождается сильным искажением структуры. Кроме того, нельзя исключать и возможное окисление катионами  $\text{Ni}^{3+}$  анионов кислорода в структуре материалов, как это происходит на первом заряде так называемых “Li-обогащенных”



**Рис. 5.** Схематическое представление зависимости типа электрохимической активности полианионного материала, содержащего  $\text{Ni}^{2+}$  в позициях переходного металла  $M$ , от его структуры ( $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$  – структурный тип  $\alpha\text{-CrPO}_4$ ,  $\text{LiMPO}_4$  – структурный тип оливина,  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ –NASICON,  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ).

оксидов  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{1-x}\text{O}_2$  при потенциале  $\approx 4.8$  В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [43, 44].

Очевидно, что реализация того или другого варианта электрохимической активности зависит от особенностей кристаллической структуры материала. Так, для структурного типа оливина, устойчивая электрохимическая циклируемость которого обеспечивается крупными катионами (такими, как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), известна склонность к образованию антиструктурных дефектов для заряженного  $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$  (радиус  $\text{Co}^{3+}$  составляет  $0.61 \text{ \AA}$ ), а также возможность образования аналогичных дефектов для незаряженного  $\text{LiNiPO}_4$  [39, 45]. Для материалов со структурой NASICON образование катионов  $\text{V}^{5+}$  (радиус  $0.54 \text{ \AA}$ ) приводит к необратимым структурным изменениям, вероятно, связанным с миграцией ванадия в нехарактерные для  $\text{V}^{3+}$  позиции [46, 47]. С этими данными согласуется интенсивный анодный процесс в ходе первого заряда  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , связанный с деинтеркаляцией катионов щелочного металла и структурной перестройкой. С другой стороны, судя по полученным нами результатам, энергия образования подобных дефектов для структуры  $\alpha\text{-CrPO}_4$  может быть достаточно велика, поэтому материал  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  не проявляет значимой электрохимической активности ни на заряде, ни на разряде. Краткое резюме полученных результатов представлено на рис. 5.

Таким образом, единственным известным на сегодняшний день полианионным структурным типом, для которого достоверно и воспроизводимо показана обратимая (де)интеркаляция катионов щелочного металла с участием редокс-пары  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , является фосфат-пирофосфат  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  [21]. Это позволяет предполагать, что могут быть обнаружены и другие типы полианионных каркасов, где удастся реализовать  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  редокс-переход. Таким образом, поиск никельсодержащих полианионных катодных материалов может и должен быть продолжен в последующих работах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследованы электрохимические свойства ряда никель-содержащих фосфатов, кристаллизующихся в различных структурных типах – оливин, NASICON и  $\alpha\text{-CrPO}_4$ . Хорошо известно, что материалы, изоструктурные исследованным в данной работе и содержащие другие  $3d$ -катионы ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$  и т.д.), обладают привлекательными электрохимическими свойствами и демонстрируют обратимую (де)интеркаляцию катионов щелочных металлов. Было обнаружено, что наличие катионов  $\text{Ni}^{2+}$  препятствует обратимым (де)интеркаляционным процессам, что может быть связано с низкой стабильностью рассматриваемых структур при окислении нике-

ля до  $Ni^{3+}$  из-за его слишком малого радиуса. Дальнейший поиск полианионных катодных материалов для реализации обратимого редокс-перехода  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  должен быть сосредоточен на структурных типах, характерных для В-катионов с малым радиусом.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к. х. н. С.Я. Истомина за выполнение термогравиметрических экспериментов. Работа выполнена в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные экологические изменения”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10078).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., and Goodenough, J.B.,  $Li_xCoO_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, no. 6, p. 783.
- Li, W., Song, B., and Manthiram, A., High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, no. 10, p. 3006.
- Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novák, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., and Zhang, H., Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, *J. Power Sources*, 2020, vol. 479, p. 228708.
- Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Высоковольтные материалы для положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 563. [Kulova, T.L. and Skundin, A.M., High-Voltage Materials for Positive Electrodes of Lithium Ion Batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 501.]
- Hasa, I., Mariyappan, S., Saurel, D., Adelhelm, P., Kozosov, A.Y., Masquelier, C., Croguennec, L., and Casas-Cabanas, M., Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics, *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, p. 228872.
- Xu, J., Lin, F., Doeff, M.M., and Tong, W., A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 3, p. 874.
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., and Goodenough, J.B., Phospho-olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 4, p. 1188.
- Okada, S., Ueno, M., Uebou, Y., and Yamaki, J.-I., Fluoride phosphate  $Li_2CoPO_4F$  as a high-voltage cathode in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, no. 1, p. 565.
- Khasanova, N.R., Gavrilov, A.N., Antipov, E.V., Bramnik, K.G., and Hibst, H., Structural transformation of  $Li_2CoPO_4F$  upon Li-deintercalation, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 1, p. 355.
- Khasanova, N.R., Drozhzhin, O.A., Storozhilova, D.A., Delmas, C., and Antipov, E.V., New Form of  $Li_2FePO_4F$  as Cathode Material for Li-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, no. 22, p. 4271.
- Стафеева, В.С., Дрожжин, О.А., Панин, Р.В., Филимонов, Д.С., Фабричный, П.Б., Яшина, Л.В., Хасанова, Н.Р., Антипов, Е.В. Влияние условий синтеза композита  $LiFeBO_3/C$  на его электрохимическую активность в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 703. [Stafeeva, V.S., Drozhzhin, O.A., Panin, R.V., Filimonov, D.S., Fabrichnyi, P.B., Yashina, L.V., Khasanova, N.R., and Antipov, E.V., The effect of  $LiFeBO_3/C$  composite synthetic conditions on the quality of the cathodic material for lithium-ion batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 619.]
- Yamashita, Y., Barpanda, P., Yamada, Y., and Yamada, A., Demonstration of  $Co^{3+}/Co^{2+}$  Electrochemical Activity in  $LiCoBO_3$  Cathode at 4.0 V, *ECS Electrochem. Lett.*, 2013, vol. 2, no. 8, p. A75.
- Dominko, R., Bele, M., Gaberšček, M., Meden, A., Remškar, M., and Jamnik, J., Structure and electrochemical performance of  $Li_2MnSiO_4$  and  $Li_2FeSiO_4$  as potential Li-battery cathode materials, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, no. 2, p. 217.
- Barpanda, P., Ati, M., Melot, B.C., Rouse, G., Chotard, J.N., Doublet, M.L., Sougrati, M.T., Corr, S.A., Jumas, J.C., and Tarascon, J.M., A 3.90 V iron-based fluorosulphate material for lithium-ion batteries crystallizing in the triplite structure, *Nature Mater.*, 2011, vol. 10, no. 10, p. 772.
- Tertov, I.V., Drozhzhin, O.A., Alekseeva, A.M., Kirsanova, M.A., Mironov, A.V., Abakumov, A.M., and Antipov, E.V.,  $\beta$ - $LiVP_2O_7$  as a positive electrode material for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 389, p. 138759.
- Nagahama, M., Hasegawa, N., and Okada, S., High Voltage Performances of  $Li_2NiPO_4F$  Cathode with Dinitrile-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 6, p. A748.
- Ellis, B.L., Makahnouk, W.R.M., Rowan-Weetaluktuk, W.N., Ryan, D.H., and Nazar, L.F., Crystal Structure and Electrochemical Properties of  $A_2MPO_4F$  Fluorophosphates ( $A = Na, Li; M = Fe, Mn, Co, Ni$ ), *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, no. 3, p. 1059.
- Mauger, A., Julien, C.M., Armand, M., Goodenough, J.B., and Zaghib, K.,  $Li(Ni,Co)PO_4$  as cathode materials for lithium batteries: Will the dream come true?, *Current Opinion in Electrochem.*, 2017, vol. 6, no. 1, p. 63.
- Snydacker, D.H. and Wolverton, C., Transition-Metal Mixing and Redox Potentials in  $Li_x(M_{1-y}M'_y)PO_4$  ( $M, M' = Mn, Fe, Ni$ ) Olivine Materials from First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, no. 11, p. 5932.
- Hautier, G., Jain, A., Ong, S.P., Kang, B., Moore, C., Doe, R., and Ceder, G., Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-



- Throughput ab Initio Calculations, *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 15, p. 3495.
21. Zhang, H., Hasa, I., Buchholz, D., Qin, B., Geiger, D., Jeong, S., Kaiser, U., and Passerini, S., Exploring the Ni redox activity in polyanionic compounds as conceivable high potential cathodes for Na rechargeable batteries, *NPG Asia Materials*, 2017, vol. 9, no. 3, p. e370.
  22. Yang, L., Markmaitree, T., and Lucht, B.L., Inorganic additives for passivation of high voltage cathode materials, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 4, p. 2251.
  23. Zhang, T. and Paillard, E., Recent advances toward high voltage, EC-free electrolytes for graphite-based Li-ion battery, *Front. Chem. Sci. and Engineering*, 2018, vol. 12, no. 3, p. 577.
  24. Haregewoin, A.M., Wotango, A.S., and Hwang, B.-J., Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no. 6, p. 1955.
  25. Drozhzhin, O.A., Shevchenko, V.A., Zakharkin, M.V., Gamzyukov, P.I., Yashina, L.V., Abakumov, A.M., Stevenson, K.J., and Antipov, E.V., Improving salt-to-solvent ratio to enable high-voltage electrolyte stability for advanced Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 263, p. 127.
  26. Sharikov, F.Y., Drozhzhin, O.A., Sumanov, V.D., Baranov, A.N., Abakumov, A.M., and Antipov, E.V., Exploring the Peculiarities of  $\text{LiFePO}_4$  Hydrothermal Synthesis Using In Situ Calvet Calorimetry, *Crystal Growth & Design*, 2018, vol. 18, no. 2, p. 879.
  27. Chen, J., Vacchio, M.J., Wang, S., Chernova, N., Zavalij, P.Y., and Whittingham, M.S., The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, no. 31, p. 1676.
  28. Chakir, M., El Jazouli, A., and de Waal, D., Synthesis, crystal structure and spectroscopy properties of  $\text{Na}_3\text{AZr}(\text{PO}_4)_3$  (A = Mg, Ni) and  $\text{Li}_{2.6}\text{Na}_{0.4}\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3$  phosphates, *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, no. 6, p. 1883.
  29. STOE Win XPOW, Version 1.2 (27-Jul-2001), 2000 STOE, Cie GmbH, Hilpert str. 10, D64295 Darmstadt.
  30. Petříček, V., Dušek, M., and Palatinus, L., Crystallographic computing system JANA2006: General features, *Zeitschrift für Krist.*, 2014, Bd. 229, S. 345.
  31. ICDD PDF-2, *International Center for Diffraction Data*, Newton Square, USA, 1998.
  32. ICDD PDF-4+, *International Center for Diffraction Data*, Newton Square, USA, 2020.
  33. Frost, R.L., Weier, M.L., Martens, W., Klopogge, J.T., and Ding Z., Dehydration of synthetic and natural vivianite, *Thermochim. Acta*, 2003, vol. 401, no. 2, p. 121.
  34. Abouimrane, A., Belharouak, I., and Amine, K., Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, no. 5, p. 1073.
  35. Khasanova, N.R., Drozhzhin, O.A., Fedotov, S.S., Storozhilova, D.A., Panin, R.V., and Antipov, E.V., Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$  (M = Fe, Mn) cathode materials, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2013, vol. 4, p. 860.
  36. Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., Slobodyuk, A.B., and Petrov, S.A., Submicron  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  solid solutions prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction: The structure and properties, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 404.
  37. Molenda, J., Ojczyk, W., and Marzec, J., Electrical conductivity and reaction with lithium of  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  olivine-type cathode materials, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, p. 689.
  38. Drozhzhin, O.A., Sumanov, V.D., Karakulina, O.M., Abakumov, A.M., Hadermann, J., Baranov, A.N., Stevenson, K.J., and Antipov, E.V., Switching between solid solution and two-phase regimes in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  cathode materials during lithium (de)insertion: combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 149.
  39. Truong, Q.D., Devaraju, M.K., Sasaki, Y., Hyodo, H., Tomai, T., and Honma, I., Relocation of Cobalt Ions in Electrochemically Delithiated  $\text{LiCoPO}_4$  Cathode Materials, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 9, p. 2770.
  40. Zheng, L.-L., Xue, Y., Liu, B.-S., Zhou, Y.-X., Hao, S.-E., and Wang, Z.-B., High performance  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode prepared by a facile solution evaporation method for sodium-ion batteries, *Ceram. Internat.*, 2017, vol. 43, no. 6, p. 4950.
  41. Yahia, H.B., Essehli, R., Avdeev, M., Park, J.B., Sun, Y.K., Al-Maadeed, M.A., and Belharouak, I., Neutron diffraction studies of the Na-ion battery electrode materials  $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaNiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ , and  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ , *J. Solid State Chem.*, 2016, vol. 238, p. 103.
  42. Harbaoui, D., Sanad, M.M.S., Rossignol, C., Hlil, E.K., Amdouni, N., and Obbade, S., Synthesis and Structural, Electrical, and Magnetic Properties of New Iron-Aluminum Alluaudite Phases  $\beta\text{-Na}_2\text{Ni}_2\text{M}(\text{PO}_4)_3$  (M = Fe and Al), *Inorganic Chem.*, 2017, vol. 56, no. 21, p. 13051.
  43. Cui, S.-L., Wang, Y.-Y., Liu, S., Li, G.-R., and Gao, X.-P., Evolution mechanism of phase transformation of Li-rich cathode materials in cycling, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 328, p. 135109.
  44. Seo, D.-H., Lee, J., Urban, A., Malik, R., Kang, S., and Ceder, G., The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials, *Nature Chem.*, 2016, vol. 8, no. 7, p. 692.
  45. Kempaiah Devaraju, M., Duc Truong, Q., Hyodo, H., Sasaki, Y., and Honma, I., Synthesis, characterization and observation of antisite defects in  $\text{LiNiPO}_4$  nanomaterials, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, no. 1, p. 11041.
  46. Liu, R., Zheng, S., Yuan, Y., Yu, P., Liang, Z., Zhao, W., Shahbazian-Yassar, R., Ding, J., Lu, J., and Yang, Y., Counter-Intuitive Structural Instability Aroused by Transition Metal Migration in Polyanionic Sodium Ion Host, *Advanced Energy Mater.*, 2021, vol. 11, no. 3, p. 2003256.
  47. Boivin, E., Chotard, J.-N., Masquelier, C., and Croguennec, L., Towards Reversible High-Voltage Multi-Electron Reactions in Alkali-Ion Batteries Using Vanadium Phosphate Positive Electrode Materials, *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 5, p. 1428.

УДК 544.27+544.66

## АЛГОРИТМ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ПРИМЕРЕ $\text{LiBF}_4$ В СМЕСИ ЭК/ДМК<sup>1</sup>

© 2022 г. С. С. Борисевич<sup>a, b</sup>, Е. Ю. Евщик<sup>b, \*</sup>, М. Г. Ильина<sup>a</sup>, Э. М. Хамитов<sup>a</sup>,  
Т. И. Мельникова<sup>c</sup>, Р. Ю. Рубцов<sup>b</sup>, О. В. Бушкова<sup>b, d</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

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

<sup>c</sup>Центр “Цифрового биодизайна и персонализированного здравоохранения” Первого МГМУ им. И.М. Сеченова,  
Москва, Россия

<sup>d</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Устойчивость электролита к окислительному разложению на поверхности положительного электрода является одним из барьеров, затрудняющих разработку аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Электрохимическая устойчивость электролита напрямую связана с составом и строением сольватных комплексов, образующихся при растворении соли. Используя совокупность методов молекулярной динамики и квантовой химии, можно создать алгоритм теоретической оценки устойчивости электролита к анодному окислению в зависимости от состава. В дальнейшем этот алгоритм можно использовать для подбора вариантов среди неисследованных смесей растворителей и солей лития с целью разработки новых электролитов, устойчивых до 5 и 6 В. В данной работе методы классической молекулярной динамики и квантовой химии были использованы для установления строения сольватных комплексов, образующихся в растворе  $\text{LiBF}_4$  в бинарной смеси этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК). Квантово-химическая оценка термодинамической и окислительной стабильности сольватных комплексов позволила установить, какие именно комплексы вносят наиболее существенный вклад в электрохимическую устойчивость электролитной системы, и рассчитать аддитивное значение потенциала окисления электролита.

**Ключевые слова:** жидкие электролиты, литий-ионные аккумуляторы, катионные и анионные комплексы, молекулярная динамика, квантово-химические расчеты, окислительная стабильность комплексов

**DOI:** 10.31857/S0424857022110044

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в качестве источников тока в портативной электронике, электротранспорте, системах накопления энергии. Однако с ростом потребляемой мощности возрастают и требования к энергетическим параметрам аккумуляторов. С целью их повышения могут быть использованы разрабатываемые в настоящее время высоковольтные материалы положительного электрода, позволяющие получить ЛИА класса 5 В и даже 6 В

[1–5]. К сожалению, их практическое применение сдерживается недостаточно высокой электрохимической устойчивостью коммерчески доступных электролитов.

Используемые в производстве ЛИА электролиты представляют собой 1–1.5 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в базовых смесях линейных и циклических карбонатов, в состав которых дополнительно введены функциональные добавки [6–10]. Это обусловлено сочетанием хорошей сольватирующей способности органических карбонатов по отношению к иону лития, их высокой электрохимической устойчивости и возможности формировать стабильный защитный твердоэлектролитный слой (solid electrolyte interface (SEI)) на поверхности уг-

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

леродного электрода в первом (формировочном) цикле заряда аккумулятора из продуктов электровосстановления [8–11]. Поскольку потенциал окисления ( $E_{\text{ок}}$ ) таких растворов не превышает 4–4.5 В [12], то это дает возможность использовать в катодном полуэлементе такие соединения, как  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  (NCA),  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC),  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) [13], но исключает их замену на новые материалы с более высоким потенциалом относительно  $\text{Li/Li}^+$ .

К настоящему времени установлено, что помимо электрохимического формирования слоя SEI на поверхности отрицательного электрода, аналогичные процессы протекают и на поверхности положительного электрода [8, 9]. Помимо первичного химического взаимодействия, большой вклад вносят малоизученные процессы каталитического окисления электролитного раствора на сильно окисленных делитированных поверхностях гранул активного материала; в них принимают участие как соли лития, так и компоненты смешанного растворителя и функциональные добавки. Нерастворимые продукты химических и электрохимических взаимодействий локализуются на поверхности гранул, формируя слой CEI (cathode–electrolyte interface). В зависимости от состава электролита и природы активного материала, этот слой может выполнять или не выполнять защитные функции. Таким образом, вопрос устойчивости электролита к электрохимическому окислению на поверхности положительного электрода при его анодной поляризации тесно увязан с формированием высокоэффективного SEI, способного обеспечить длительное стабильное циклирование аккумулятора. К сожалению, эти проблемы пока не нашли широкого отражения в исследованиях электролитов.

Согласно литературным данным, к основным эмпирическим способам оптимизации состава электролитов для высоковольтных ЛИА относятся перебор органических растворителей, использование специальных функциональных добавок, а также варьирование природы аниона литиевой соли и изменение ее концентрации в сторону увеличения. В качестве растворителей, стабильных при потенциалах  $\sim 5$  В и выше, используют сульфоны [14, 15], нитрилы [16, 17], некоторые простые и сложные эфиры [8, 11, 12]. При этом эффекта расширения диапазона электрохимической устойчивости можно добиться путем добавления более устойчивого к анодному окислению растворителя к менее устойчивым, а также при использовании альтернативных  $\text{LiPF}_6$  литиевых солей, обладающих повышенной электрохимической стабильностью (например,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$  [18, 19] и др. [20]), или специальных добавок [21]. Однако возможности оптимизации электролита ограничены межфазными процессами

ми в анодном полуэлементе: изменение базового состава электролитного раствора не должно приводить к ухудшению качества SEI на поверхности углеродного отрицательного электрода.

Для фундаментального понимания природы электрохимической стабильности электролитных систем и описания молекулярных механизмов электрохимических реакций разложения успешно используются теоретические подходы [22–34]. Методы квантовой химии позволяют описать строение образующихся в электролитном растворе локальных структур ближнего порядка (сольватированных ионных частиц), достоверно оценить энергии связи, термодинамические характеристики, окислительные и восстановительные потенциалы [22, 23, 27, 28, 32]. Чаще всего в таких исследованиях проводится моделирование при помощи ресурсоемких композитных методов (G4MP2) и методов теории функционала плотности, с последующим решением колебательной задачи [10, 32, 33, 35, 36]. При этом преимущественно используются методы учета неявной сольватации [37]; в качестве растворителя учитывают воду, ацетон или диэтиловый эфир [35, 38]. В работах Бородина [27, 32, 35] указывается, что диэлектрическая проницаемость ацетона ( $\epsilon = 20.5$ ) близка к диэлектрической проницаемости большинства используемых на практике растворителей электролитов. Следует отметить, что корректность выбора метода расчета и/или способа учета растворителя может быть проверена только на основании результатов эксперимента. Масштабные атомно-молекулярные системы моделируют методами молекулярной динамики, основанными на молекулярных силовых полях, с прогнозированием структурных и транспортных свойств электролитных систем в объеме и во времени. Электрохимическое окисление исследуемой частицы (комплекса) может быть рассмотрено в рамках модели LOMO–НОМО [30] либо как процесс ионизации [10, 29, 31, 34]. Полученные расчетные значения потенциалов окисления представляют собой предельные величины; экспериментально определяемые значения потенциала окисления всегда ниже расчетных [39–43] и зависят от материала электрода [44, 45]. Вполне очевидно, что одновременное использование обоих подходов, квантово-химического и молекулярно-динамического, дает значительные преимущества. К сожалению, в большинстве работ используются либо методы квантовой химии [22, 27–31, 34, 36], либо методы классической молекулярной динамики [24, 25]. Работы, в которых используются оба метода, гармонично дополняющие друг друга, встречаются значительно реже [10, 32]. Кроме того, чаще всего исследуются системы на основе индивидуального растворителя, тогда как на практике они почти не применяются. Исследования электролитов со смешанным раствори-

телем, даже бинарным, составляют скорее исключение [31].

В данной работе комплексом расчетных и экспериментальных методов исследована электрохимическая устойчивость 1 М раствора  $\text{LiBF}_4$  в широко используемой базовой смеси растворителей этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК) (1 : 1, об.). Выбор такой системы обусловлен повышенной термической, гидролитической и электрохимической устойчивостью аниона  $\text{BF}_4^-$  по сравнению с  $\text{PF}_6^-$  [20]. Предложен алгоритм прогнозирования электрохимической устойчивости неводного электролита, основанный на сочетании квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов и рассматривающий процесс электрохимического окисления электролитного раствора как процесс ионизации входящих в его состав ионных частиц. Адекватность результатов расчетов, выполненных с учетом ионной структуры раствора и ее изменения с ростом концентрации соли, оценена путем сравнения с экспериментально измеренными величинами потенциалов окисления электролитных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для удаления следов воды из этиленкарбоната (battery grade, Sigma Aldrich) и диметилкарбоната (anhydrous,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich) смесь растворителей выдерживали над молекулярными ситами 3А в течение 1 нед.  $\text{LiBF}_4$  ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) сушили в вакуумном сушильном шкафу при  $140^\circ\text{C}$  в течение 4 дней. Растворы электролита с концентрацией 1 М готовили в перчаточном боксе с атмосферой аргона (остаточное содержание воды и кислорода не превышало 1 ppm). Полноту удаления воды из раствора электролита контролировали методом ИК-спектроскопии (Vertex 70, Bruker, Германия).

Окно электрохимической устойчивости электролита определяли методом пошаговой поляризации согласно методике, описанной в работах [46, 47]. Для измерений использовали двухэлектродные трехзондовые электрохимические ячейки с инертным платиновым рабочим электродом и обратимым литиевым противэлектродом, который одновременно служил электродом сравнения. Суть методики заключается в поэтапной поляризации ячейки постоянной разностью потенциалов, заданной в интересующем диапазоне значений, с измерением стационарного тока ( $I_{ss}$ ). Рабочий электрод ступенчато поляризовали в диапазоне от 2.5 В (напряжение разомкнутой цепи) до 5.9 В относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$  с шагом 215 мВ; для каждого заданного значения потенциала регистрировали зависимость тока от времени до достижения стационарного значения. Для опреде-

ления величины  $E_{ox}$  строили зависимости стационарного тока от потенциала. Для измерений использовали потенциостат Р-20×8 (ООО “Элинс”, Россия).

Плотность раствора электролита определяли с помощью пикнометров с номинальным объемом 5 мл, предварительно откалиброванных с помощью бидистиллированной воды при температуре  $25^\circ\text{C}$ ; измерения выполняли в трех параллелях.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

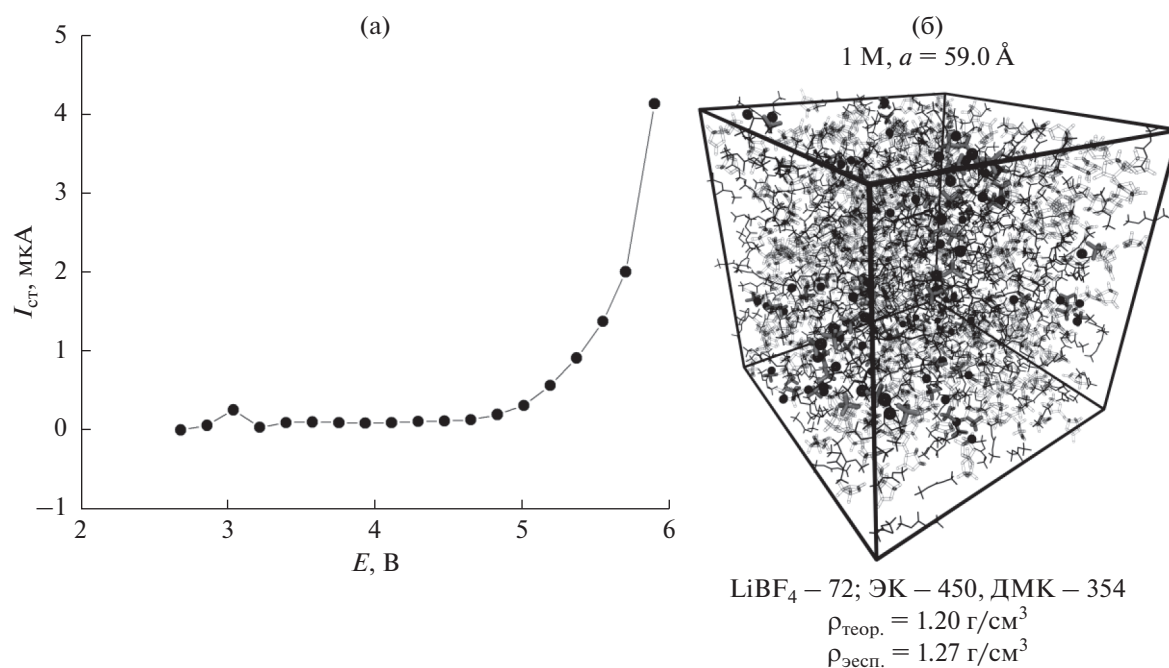
### *Молекулярно-динамические симуляции*

Все молекулярно-динамические симуляции проводили, используя модуль Desmond [47] на платформе программного обеспечения Schrödinger Suite Release 2021-2, методами силового поля OPLS3/OPLS4 [48]. Для симуляции выбранных систем была построена модель, где пространство ограничено кубической решеткой с учетом периодических условий. Количество частиц в расчетных системах соответствовало составу исследуемого раствора (1 М  $\text{LiBF}_4$  в ЭК/ДМК (1 : 1, об.)). Протокол подготовки системы к симуляции включал предварительную минимизацию и уравнивание компонентов в ансамбле NPT в течение 2 нс при 298 и при 400 К, последовательно. Период регистрируемой симуляции составил 50 нс в ансамбле NVT при 298 К. Для поддержания постоянства температуры систем использовался термостат Ноэ-Хувера. Для описания состава и строения комплексов оценивали функцию радиального распределения  $g(R)$  и ее интегральную составляющую  $N(R)$ .

### *Квантово-химические расчеты*

Все квантово-химические расчеты проводили с использованием программного обеспечения GAUSSIAN 16 rev.C.01 [49]. Оптимизацию геометрических параметров атомно-молекулярных систем с последующим решением колебательной задачи проводили на уровне DFT с использованием функционала M052X [50] и базисного набора TZVP [51]. Учитывали эмпирическую поправку D3 [52]. Термодинамические параметры рассчитывали в приближении газовой фазы при 298 К и атмосферном давлении, а также с учетом неявной сольватации [53]. В качестве растворителя рассматривали ацетон с  $\epsilon = 20.5$ , что близко к значению диэлектрической проницаемости большинства смесей электролитов [28].

Для оценки термодинамической стабильности исследуемых комплексов (сольватированных ионных частиц) рассматривали инкрементальные (ступенчатые) значения энергий образования  $\left(\Delta_f G_{inc}^\circ\right)$ , как энергию Гиббса реакции после-



**Рис. 1.** Зависимость стационарного тока от приложенного потенциала для 1 М раствора  $\text{LiBF}_4$  в ЭК/ДМК (1 : 1, об.) (а) и система того же состава (б) для молекулярно-динамической симуляции (количество частиц соответствует заявленной концентрации соли и объемному соотношению растворителей).

довательного присоединения молекулы растворителя к комплексам [46], исходя из второго следствия закона Гесса.

Адиабатический окислительный потенциал  $E_{\text{abs}}^{\circ}$  для каждого сорта комплексов оценивали согласно циклу Борна–Габера [28, 54].

Аддитивное значение окислительного потенциала, характеризующего систему в целом, оценивалось с использованием статистики Максвелла–Больцмана по формуле ( $E_{\text{additive}}^{\circ}$ ):

$$E_{\text{additive}}^{\circ} = \sum_i N_i \left( E_{\text{ads}_i}^{\circ} \right), \quad (1)$$

где  $N$  – распределение Максвелла–Больцмана по значениям инкрементальной энергии образования  $i$ -комплекса;  $E_{\text{abs}}^{\circ}$  – адиабатический окислительный потенциал  $i$ -комплекса.

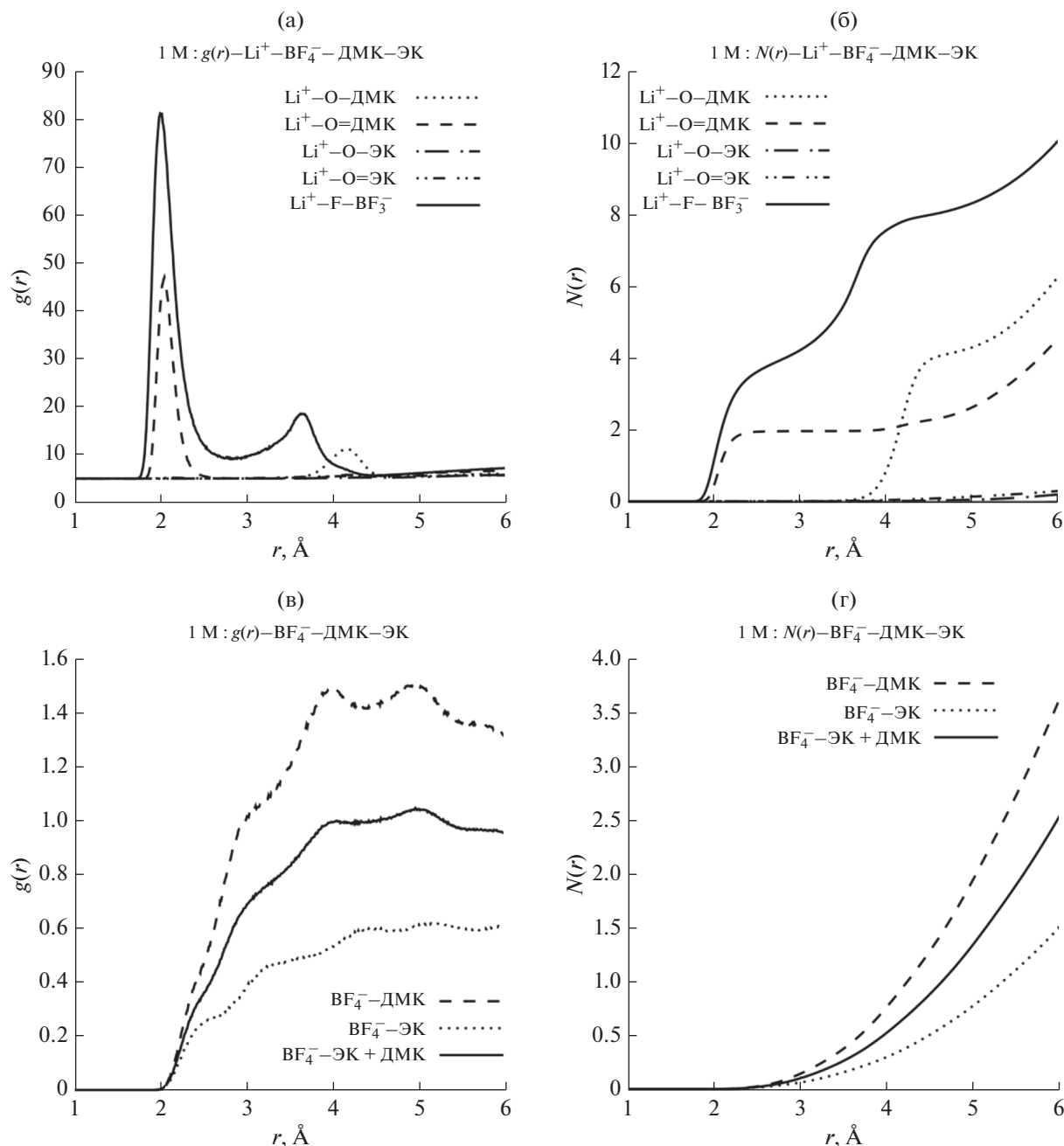
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциал окисления  $E_{\text{ox}}^{\circ}$  раствора электролита состава 1 М  $\text{LiBF}_4$  в смеси растворителей ЭК/ДМК измеряли в стандартных условиях (25°C, атмосферное давление). На рис. 1а представлена зависимость стационарного тока от приложенного потенциала  $E$  в диапазоне от 2.5 до 5.9 В. Потенциал окисления может быть определен электрохимически как потенциал, при кото-

ром  $I_{\text{ss}}$  достигает заданного порогового значения. В данном исследовании пороговый ток принимали равным 5 мкА, что соответствует увеличению величины  $I_{\text{ss}}$  по сравнению с плато в 50 раз (рис. 1а). В соответствии с этим критерием исследуемый раствор можно считать электрохимически устойчивым во всем интервале 2.5 до 5.9 В. Плотность исследуемого раствора электролита составила 1.27 г/см<sup>3</sup>.

В ходе проведения компьютерного эксперимента на всем протяжении молекулярно-динамической симуляции наблюдается постоянное значение плотности рассматриваемой системы. Расчетные данные разумно коррелируют с экспериментом (рис. 1б), что может свидетельствовать об адекватности модели.

Полученная на основании анализа результатов расчетов радиальная функция распределения частиц  $g(R)$  имеет осциллирующий характер (рис. 2), где первый пик (максимум) отвечает первой координационной сфере, второй пик (максимум) отвечает второй координационной сфере, третий пик (максимум) – третьей и т.д. Статический структурный фактор  $N(R)$  представляет собой интегральную характеристику (от функции радиального распределения  $g(R)$ ), и тем самым он характеризует структурные особенности системы. Наиболее отчетливые локальные структурные особенности будут проявляться в значениях статического структурного фактора  $N(R)$ .



**Рис. 2.** Радиальная функция распределения частиц  $g(R)$  и статистический структурный фактор  $N(R)$  для системы, моделирующей 1 М раствора  $\text{LiBF}_4$  в ЭК/ДМК (1 : 1, об.).

Из полученных результатов следует, что ближний порядок катиона лития реализуется в радиусе 2 Å. В течение всего времени симуляции катион лития чаще всего координируется рядом с атомами фтора аниона  $\text{BF}_4^-$  (об этом свидетельствует высота первого пика кривой  $\text{Li}^+ - \text{F}-\text{B}-\text{F}_3^-$  на рис. 2а, и соответствующий статистический структурный фактор  $N(R)$  на рис. 2б). Анализируя кривые на рис. 2, можно отметить, что в первую

сольватную оболочку катиона лития с большой долей вероятности будет входить молекула ДМК, координированная к  $\text{Li}^+$  через атом кислорода карбонильной группы.

Анализ кривых на рис. 2в и 2г позволяет сделать вывод, что образование анионных сольватных комплексов маловероятно. Функция радиального распределения и статистический структурный фактор — это, прежде всего, статистические характеристики, которые накапливаются в тече-

ние всего времени симуляции. При этом в молекулярно-динамических расчетах учитывается образование любых комплексов, включая коротко живущие переходные формы, которые с точки зрения термодинамики могут быть просто нестабильными. Очевидно, что их вклад в электрохимическую устойчивость системы будет незначительным. Для того, чтобы ответить на вопрос, какие комплексы устойчивы, а какие — нет, и какие из них нужно принимать во внимание при оценке электрохимической стабильности электролитного раствора, в дополнение к результатам молекулярно-динамического моделирования следует использовать методы квантовой химии.

Растворы ионных солей в координирующих растворителях образуются в результате ион-молекулярных взаимодействий за счет сольватации ионных частиц молекулами растворителей. Набор образовавшихся комплексов и определяет электрохимическую устойчивость электролитного раствора. (В данной работе мы не рассматриваем поверхность положительного электрода и ее потенциальное влияние на эти процессы). Тогда устойчивость электролитного раствора к окислению может быть рассмотрена как некоторая аддитивная величина, которая складывается из устойчивости отдельных составляющих: изолированных молекул растворителя, их ассоциатов, анионных сольватных комплексов и несольватированных анионов, сольватированных и несольватированных ионных пар, а для концентрированных растворов — еще и ассоциатов более высокого порядка. Хотя в растворе литиевой соли обязательно присутствуют катионные сольватные комплексы (их образование — термодинамически выгодный процесс; такие частицы обнаружены во множестве экспериментальных и теоретических исследований, в том числе в нашей недавней работе [46]), в контексте данного исследования мы их не рассматриваем, так как положительно заряженные частицы очевидно не подвергаются электрохимическому окислению и, соответственно, не вносят вклад в окислительный потенциал электролитного раствора.

Как известно, молекулы многих диполярных растворителей склонны к самоассоциации и часто образуют димеры или более сложные комплексы [55], в которых возможно различное расположение молекул растворителя относительно друг друга. Возможные конфигурации молекул ЭК и ДМК, а также их димеров и гетеромолекулярных ассоциатов приведены на рис. 3.

Из рассчитанных для этих комплексов величин инкрементальной энергии образования Гиббса  $\Delta_f G_{inc}^\circ$ , приведенных в табл. 1, следует, что образование подобных комплексов маловероятно, так как значения  $\Delta_f G_{inc}^\circ$  положительны. Оце-

ненные методами квантовой химии значения их потенциалов окисления  $E_{abs}^\circ$  (табл. 1) попадают в интервал от 5.78 до 6.19 В. Это соответствует интервалу значений  $E_{abs}^\circ = 5.58-9.70$  В (табл. 1), полученных для молекул растворителей и их ассоциатов с помощью различных квантово-химических методов и приведенных в научной литературе [28–31, 38, 57]. Подобный разброс рассчитанных значений  $E_{abs}^\circ$  связан прежде всего с методами расчета и способом учета растворителя. Неучет объема растворителя, или другими словами, расчеты в приближении газовой фазы сильно завышают значения  $E_{abs}^\circ$  по сравнению с  $E_{ox}$  [28, 30]. Наиболее близкими к экспериментальным данным (обычно 5.5–6.7 В [39, 40]) являются значения  $E_{abs}^\circ$  [25], рассчитанные с помощью композитных методов, например G4MP2 [57]. Однако следует отметить, что подобные высокоточные расчеты требуют больших затрат вычислительных ресурсов и времени.

Как видно из табл. 1, образование сольватных комплексов аниона  $BF_4^-$  с молекулами ЭК и/или ДМК также маловероятно, так как, согласно расчетам, этот процесс носит эндотермический характер вне зависимости от того, какой из двух растворителей координируется рядом с анионом первым. При этом величина  $E_{abs}^\circ$  для всех анионных сольватных комплексов достаточно высока и укладывается в интервал от 5.60 до 6.16 В. Высокое значение  $E_{abs}^\circ$  характерно также и для несольватированного аниона  $BF_4^-$ . Все рассчитанные значения коррелируют с литературными данными для окислительного потенциала, рассмотрены анионные комплексы только с одной молекулой растворителя. Между тем анализ молекулярно-динамических симуляций указывает на возможность образования анионных сольватных комплексов с двумя и более молекулами растворителя (рис. 4). Безусловно, подобные комплексы — это нестабильные структуры с точки зрения термодинамики. Скорее всего, это короткоживущие переходные формы ионных частиц. Тем не менее, они также могут вносить свой вклад в устойчивость системы к окислительному разложению.

В отличие от ассоциатов молекул растворителей и анионных сольватных комплексов, образование сольватированных и несольватированных ионных пар всегда протекает с выигрышем свободной энергии — инкрементальные значения энергии Гиббса образования комплекса во всех рассмотренных случаях являются отрицательными (табл. 1). Согласно результатам молекулярно-динамических симуляций, включение молекулы ЭК в первую сольватную оболочку катиона лития в составе ионной пары маловероятно —  $Li^+$  охот-

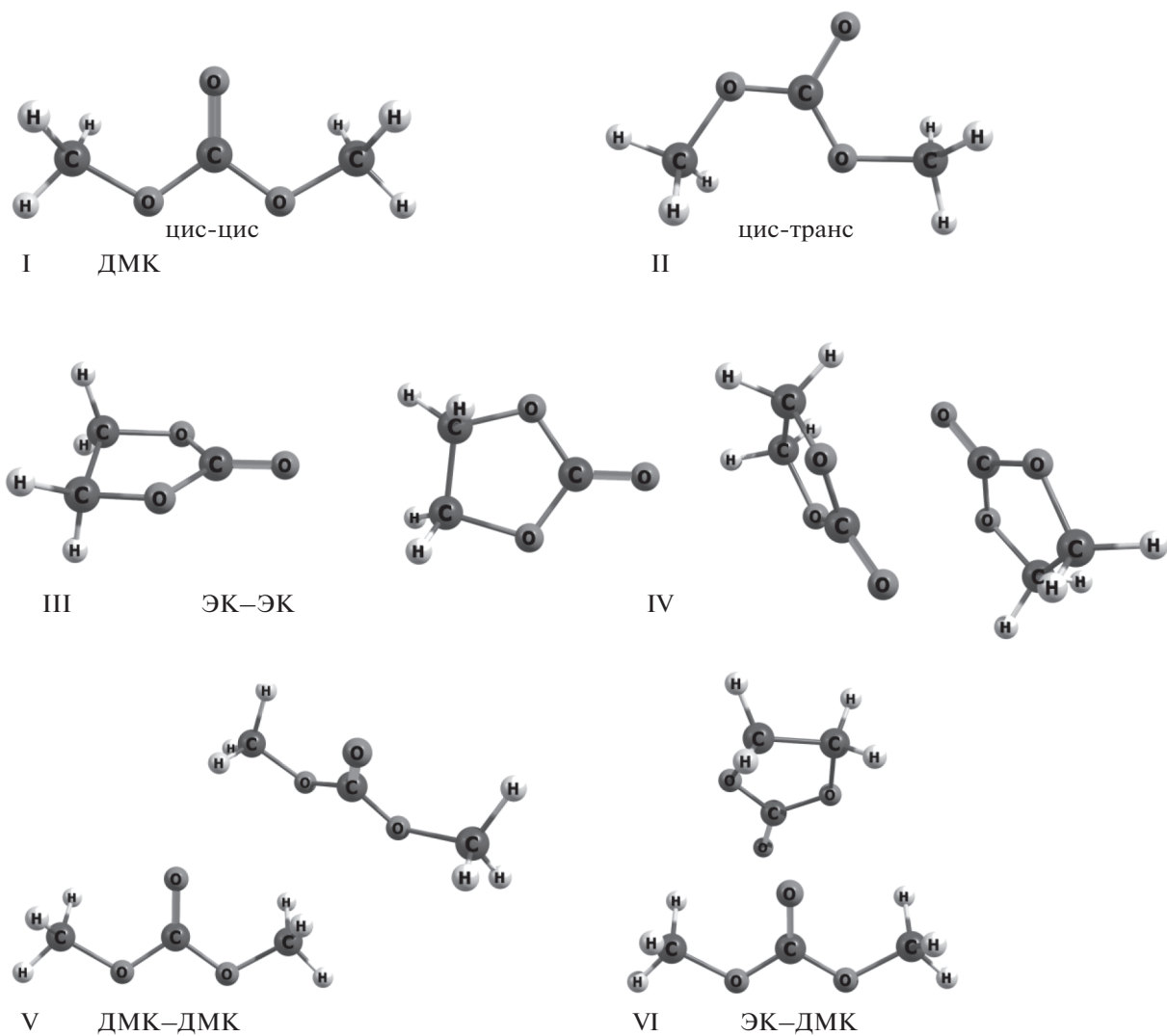


Рис. 3. Геометрические параметры ассоциатов растворителей.

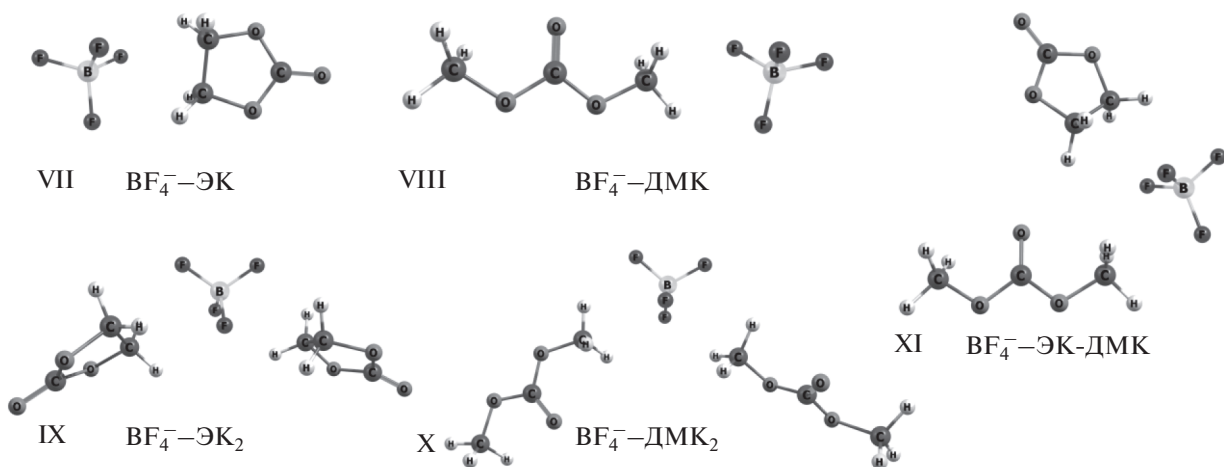


Рис. 4. Геометрические параметры анионных комплексов.



**Таблица 1.** Термодинамические и окислительные параметры молекул растворителей и различных комплексов, существующих в системе 1 М LiBF<sub>4</sub> в смеси ЭК/ДМК:  $\Delta_f G_{\text{inc}}^\circ$  – инкрементальная (пошаговая) энергия образования Гиббса;  $N$  – распределение по энергии Максвелла–Больцмана;  $E_{\text{abs}}^\circ$  – адиабатический окислительный потенциал, оцененный в данной работе (M052X/TZVP);  $E_{\text{abs-calc}}^{\circ*}$  – адиабатический окислительный потенциал, опубликованный ранее, оценка которого проводилась на основании квантово-химических расчетов, и  $E_{\text{ox}}^\circ$  – экспериментально измеренная величина потенциала окисления

| Растворитель или комплекс                                                                                                                                                       | $\Delta_f G_{\text{inc}}^\circ$ , эВ | $N$ , % | $E_{\text{abs}}^\circ$ , В                   | $E_{\text{abs-calc}}^{\circ*}$ , В | $E_{\text{ox}}^\circ$ , В |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------|----------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Молекулы растворителей, их димеры и гетеромолекулярные ассоциаты                                                                                                                |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| ЭК                                                                                                                                                                              | –                                    | –       | 7.13                                         | 5.58–8.50 [25–27, 38, 56]          | 5.5–6.7 [40–43]           |
| ДМК I                                                                                                                                                                           | –                                    | –       | 7.42                                         | 5.62–7.60 [25, 26]                 | 5.3–6.7 [39–42]           |
| ДМК II                                                                                                                                                                          | –                                    | –       | 7.09                                         | 5.62–7.13 [25, 26]                 | –                         |
| (ЭК) <sub>2</sub> III                                                                                                                                                           | 0.33                                 | 5.9     | 6.19                                         | 5.94–6.00 [22]                     | –                         |
| (ЭК) <sub>2</sub> IV                                                                                                                                                            | 0.25                                 | 5.7     | 5.73                                         | 5.91–5.90 [25]                     | 6.0–6.2 [39]              |
| (ДМК) <sub>2</sub> V                                                                                                                                                            | 0.13                                 | 6.2     | 6.15                                         | 5.84–6.13 [25]                     | –                         |
| (ЭК) <sub>1</sub> (ДМК) <sub>1</sub> VI                                                                                                                                         | 0.16                                 | 6.1     | 6.04                                         | 5.95–7.70 [25]                     | –                         |
| Анионные сольватные комплексы                                                                                                                                                   |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| Несольватированный анион BF <sub>4</sub> <sup>–</sup>                                                                                                                           | –                                    | –       | 8.54                                         | 8.00–8.57 [25]                     | –                         |
| BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> (ЭК) <sub>1</sub> VII                                                                                                                              | 0.24                                 | 6.3     | 6.16                                         | 6.07–6.39 [25, 27, 30]             | –                         |
| BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> (ДМК) <sub>1</sub> VIII                                                                                                                            | 0.33                                 | 6.1     | 6.08                                         | 5.79–6.29 [25, 27]                 | –                         |
| BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> (ЭК) <sub>2</sub> IX                                                                                                                               | 0.24                                 | 6.3     | 5.65                                         | 6.30–6.46 [25]                     | –                         |
| BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> (ДМК) <sub>2</sub> X                                                                                                                               | 0.33                                 | 6.1     | 5.60                                         | –                                  | –                         |
| BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> (ЭК) <sub>1</sub> (ДМК) <sub>1</sub> XI                                                                                                            | 0.52                                 | 5.6     | 5.43                                         | –                                  | –                         |
| Ионные пары                                                                                                                                                                     |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| Несольватированная ионная пара                                                                                                                                                  | –                                    | –       | 9.32                                         | –                                  | –                         |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }                                                                                                                                 |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> XII                                                                                                            | –0.19                                | 7.5     | 6.64                                         | 6.64–8.74 [25]                     | –                         |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ДМК) XIII                                                                                                                       | –0.26                                | 7.7     | 6.69                                         | –                                  | –                         |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>2</sub> XIV                                                                                                            | –0.06                                | 7.1     | 6.36                                         | 6.60–6.72 [25]                     | –                         |
| (по реакции {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> +<br>+ ЭК ⇌ {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>2</sub> )                     |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ДМК) <sub>2</sub> XV                                                                                                            | –0.12                                | 7.3     | 6.72                                         | –                                  | –                         |
| (по реакции {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ДМК) <sub>1</sub> +<br>+ ДМК ⇌ {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ДМК) <sub>2</sub> )                  |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> (ДМК) <sub>1</sub> XVI                                                                                         | –0.18                                | 7.4     | 6.80                                         | –                                  | –                         |
| (по реакции {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> +<br>+ ДМК ⇌ {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> (ДМК) <sub>1</sub> ) |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> (ДМК) <sub>1</sub> XVI                                                                                         | –0.11                                | 7.2     | 6.80                                         | –                                  | –                         |
| (по реакции {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ДМК) <sub>1</sub> +<br>+ ЭК ⇌ {Li <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> }(ЭК) <sub>1</sub> (ДМК) <sub>1</sub> ) |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| <b>Вся система 1 М LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1)</b>                                                                                                                        |                                      |         |                                              |                                    |                           |
| $E_{\text{additive}}^\circ$ (расчет) = 6.24 В                                                                                                                                   |                                      |         | $E_{\text{ox}}^\circ$ (эксперимент) = 5.90 В |                                    |                           |

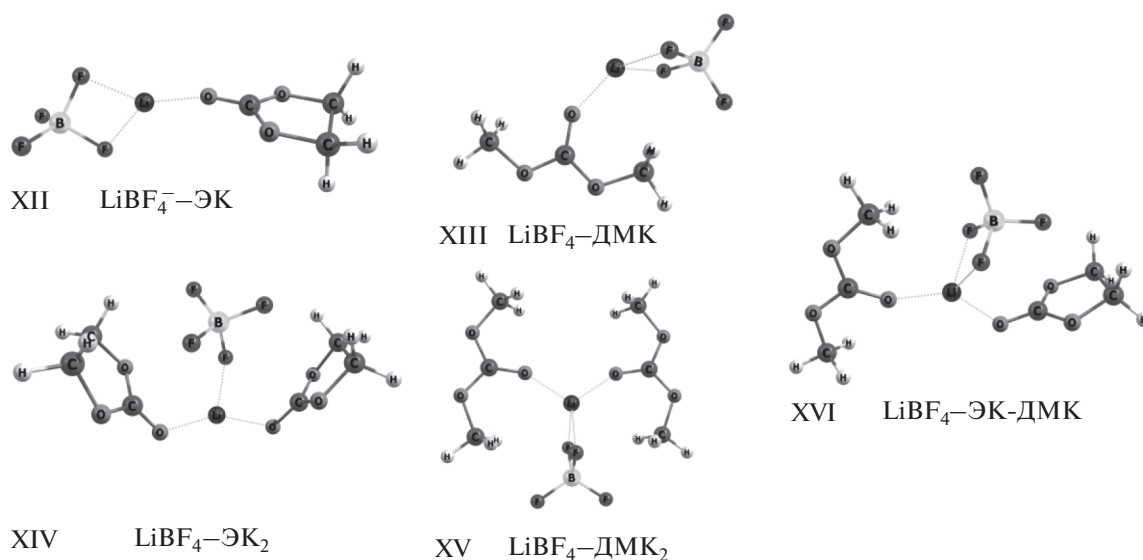


Рис. 5. Геометрические параметры сольватированных ионных пар.

нее контактирует с молекулами ДМК. Это заключение подтверждается и данными квантово-химических расчетов. Например, образование комплекса  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$  по вероятной реакции  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\} + \text{ДМК} \rightleftharpoons \{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$  на 36% выгоднее образования  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1$  по аналогичной реакции (табл. 1). Внедрение второй молекулы растворителя в первую сольватную оболочку в случае ДМК также более выгодный процесс, чем в случае ЭК. Образование сольватированной ионной пары со смешанной сольватной оболочкой  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$  может протекать по двум разным реакциям:  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1 + \text{ДМК} \rightleftharpoons \{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$  или  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1 + \text{ЭК} \rightleftharpoons \{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$ . При этом координация молекулы ДМК комплексом  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1$  на 64% выгоднее, чем присоединение ЭК к комплексу  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$ .

Молекулы карбонатных растворителей довольно объемные, поэтому координационное число катиона лития в рассматриваемых комплексах близко к 4 (причем, две координационные позиции из четырех заняты атомами фтора) (рис. 5). Самое высокое значение адиабатического окислительного потенциала  $E_{\text{abs}}^\circ = 9.32 \text{ В}$  было получено для несольватированной ионной пары  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}$  (табл. 1). Однако учитывая тот факт, что такая ионная пара достаточно легко диссоциирует на ионы или формирует свою сольватную обо-

лочку, ее вклад в аддитивное значение окислительного потенциала можно не рассматривать.

Исходя из термодинамических параметров каждого из возможных комплексов, с учетом их электрохимической стабильности мы оценили аддитивное значение окислительного потенциала всей исследуемой электрохимической системы 1 М  $\text{LiBF}_4$  в смеси растворителей ЭК/ДМК как равное 6.24 В (табл. 1). Другими словами, при достижении значения потенциала в 6.24 В рассматриваемая система может подвергаться реакциям электрохимического окисления, при которых возможны различного рода перегруппировки в составляющих ее комплексах с перестройкой молекул растворителей или аниона  $\text{BF}_4^-$ . Например, при окислении анионных сольватных комплексов  $\text{BF}_4^-(\text{ЭК})_1$  и  $\text{BF}_4^-(\text{ДМК})_1$  наблюдается существенное изменение состава и геометрических параметров частиц с одновременным образованием свободной молекулы  $\text{HF}$  (рис. 6а и 6б). Похожая ситуация имеет место и для сольватированных ионных пар в комплексах изолированных ионных пар  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$  (рис. 6в) и  $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$  (рис. 6г). Результаты, полученные в рамках данного теоретического исследования, хорошо согласуются с данными работ [28, 30], где также описывается возможность образования свободной молекулы  $\text{HF}$ .

Рассчитанное значение адиабатического потенциала окисления, равное 6.24 В (табл. 1), ожидается превышает экспериментально измеренную величину  $E_{\text{ox}}^\circ$ , равную 5.90 В (рис. 1а); расхождение составляет всего 6%. Таким образом, резуль-

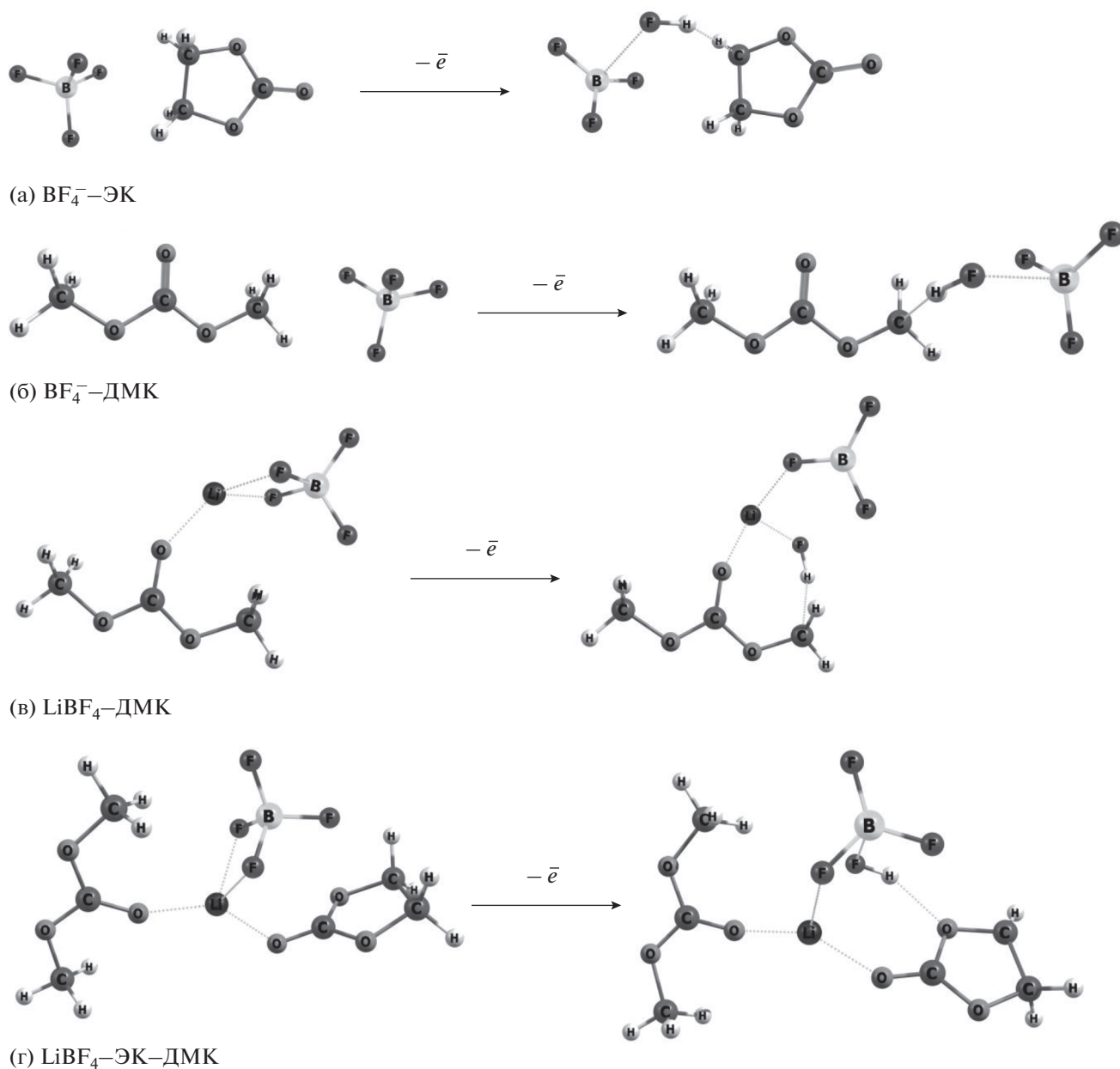


Рис. 6. Геометрические параметры анионных сольватных комплексов и сольватированных ионных пар, иллюстрирующие реакции электрохимического окисления с образованием свободной молекулы HF.

таты теоретического исследования хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Здесь необходимо принять во внимание, что  $E_{\text{abs}}^{\circ}$  — максимально возможное (предельное) значение потенциала, при котором начинаются необратимые изменения в электролите, связанные с его окислительным разложением, что позволяет говорить о правильности выбранного нами алгоритма.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы на примере раствора  $\text{LiBF}_4$  в смеси растворителей ЭК/ДМК предло-

жен алгоритм теоретической оценки устойчивости электролита к окислительному разложению. Совокупность методов квантовой химии и молекулярной динамики позволяет описать строение образующихся в электролитном растворе комплексов. Оценка термодинамической и окислительной устойчивости комплексов позволяет оценить предельное значение потенциала, по достижению которого будет наблюдаться необратимое разрушение структур вследствие электрохимического окисления. Теоретические расчеты, приведенные в данной работе, коррелируют с результатами эксперимента. Используя описанный

в данной работе подход, можно прогнозировать величину потенциала окисления в зависимости от концентрации соли и соотношения растворителей.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят лабораторию Центр био- и хемоинформатики Института биодизайна и моделирования сложных систем Первого МГМУ им. И.М. Сеченова за возможность проведения квантово-химических расчетов на вычислительном сервере.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при грантовой поддержке РФФ 22-23-00846 “Прогнозирование устойчивости литий-проводящих электролитов”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fridman, K., Sharabi, R., Elazari, R., Gershinsky, G., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A., and Lampert, J., A new advanced lithium-ion battery: Combination of high performance amorphous columnar silicon thin film anode, 5V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode and fluoroethylene carbonate-based electrolyte solution, *Electrochem. commun.*, 2013, vol. 33, p. 31.
- Hu, L., Amine, K., and Zhang, Z., Fluorinated electrolytes for 5-V Li-ion chemistry: Dramatic enhancement of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cell performance by a lithium reservoir, *Electrochem. commun.*, 2014, vol. 44, p. 34.
- Fan, X. and Wang, C., High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: progress and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, no.18, p. 10486.
- Ling, J., Karuppiah, Ch., Krishnan, S.G., Reddy, M.V., Misnon, I.I., Ab Rahim, M.H., Yang, Ch.-Ch., and Jose, R., Phosphate Polyanion Materials as High-Voltage Lithium-Ion Battery Cathode: A Review, *Energy & Fuels.*, 2021, vol. 35, no. 13, p. 10428.
- Ji, X., Xia, Q., Xu, Y., Feng, H., Wang, P., and Tan, Q., A review on progress of lithium-rich manganese-based cathodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.*, 2021, vol. 487, p. 229362.
- Han, J., Kim, K., Lee, Y., and Choi, N.-S., Scavenging Materials to Stabilize  $\text{LiPF}_6$  Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, no. 20, p. 1804822.
- Zhao, W., Ji, Y., Zhang, Zh., Lin, M., Wu, Z., Zheng, Xi, Li, Qi, and Yang, Y., Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, vol. 6, no. 1, p. 84.
- Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, p. 4303.
- Xu, K., Electrolytes, and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, p. 11503.
- Borodin, O., Challenges with prediction of battery electrolyte electrochemical stability window and guiding the electrode–electrolyte stabilization, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 13, p. 86.
- Xu, K., Zhuang, G.V., Allen, J.L., Lee, U., Zhang, Sh.S., Ross, Ph.N., and Jow, T.R., Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarboxates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 15, p. 7708.
- Nazri, M., *Liquid Electrolytes: Some Theoretical and Practical Aspects, Lithium Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2009. p. 509–529.
- Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 563.
- Watanabe, Y., Kinoshita, Sh., Wada, S., Hoshino, K., Morimoto, H., and Tobishima, Sh., Electrochemical properties, and lithium-ion solvation behavior of sulfone–ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells, *J. Power Sources.*, 2008, vol. 179, no. 2, p. 770.
- Abouimrane, A., Belharouak, I., and Amine K., Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, no. 5, p. 1073.
- Wang, X., Xue, W., Hu, K., Li, Y., Li, Y., and Huang, R., Adiponitrile as Lithium-Ion Battery Electrolyte Additive: A Positive and Peculiar Effect on High-Voltage Systems, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, no. 10, p. 5347.
- Li, S., Zhao, D., Wang, P., Cui, X., and Tang, F., Electrochemical effect, and mechanism of adiponitrile additive for high-voltage electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 668.
- Lu, Y., Xu, Sh., Shu, J., Aladat, W.I.A., and Archer, L.A., High voltage LIB cathodes enabled by salt-reinforced liquid electrolytes, *Electrochem. commun.*, 2015, vol. 51, p. 23.
- Xue, Z.-M., Zhao, B.-H., and Chen, C.-H., A new lithium salt with 3-fluoro-1,2-benzenediolato and lithium tetrafluoroborate for lithium battery electrolytes, *J. Power Sources.*, 2011, vol. 196, no. 15, p. 6478.
- Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 7, p. 677.
- Xu, M., Liu, Y., Li, B., Li, W., Li, X., and Hu, Sh., Tris(pentafluorophenyl) phosphine: An electrolyte additive for high voltage Li-ion batteries, *Electrochem. commun.*, 2012, vol. 18, p. 123.
- Xing, L. and Borodin, O., Oxidation induced decomposition of ethylene carbonate from DFT calculations – Importance of explicitly treating surrounding solvent, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, no. 37, p. 12838.
- Xing, L., Vatamanu, J., Borodin, O., Smith, G.D., and Bedrov, D., Electrode/electrolyte interface in sulfo-

- lane-based electrolytes for Li ion batteries: A molecular dynamics simulation study, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 45, p. 23871.
24. Narayanan, K.A., Oldiges, K., Winter, M., Heuer, A., Cekic-Laskovic, I., Holm, Ch., and Smiatek, J., Electrolyte solvents for high voltage lithium-ion batteries: Ion correlation and specific anion effects in adiponitrile, *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Soc. Chem.*, 2018, vol. 20, no. 40, p. 25701.
  25. Borodin, O., Behl, W., and Jow, T.R., Oxidative Stability and Initial Decomposition Reactions of Carbonate, Sulfone, and Alkyl Phosphate-Based Electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 17, p. 8661.
  26. Zhang, X., Pugh, J.K., and Ross, P.N., Computation of Thermodynamic Oxidation Potentials of Organic Solvents Using Density Functional Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, no. 5, p. E183.
  27. Borodin, O. and Jow, T.R., Quantum Chemistry Studies of the Oxidative Stability of Carbonate, Sulfone and Sulfonate-Based Electrolytes Doped with  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  Anions, *ECS Trans*, 2019, vol. 33, no. 28, p. 77.
  28. Han, Y.-K., Yoo, J., and Yim, T., Computational screening of phosphite derivatives as high-performance additives in high-voltage Li-ion batteries, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 32, p. 20049.
  29. Yu, Z., Wang, H., Kong, X., Huang, W., Tsao, Y., Mackanic, D.G., Wang, K., Wang, X., Huang, W., Choudhury, S., Zheng, Yu, Amanchukwu, Ch.V., Hung, S.T., Ma, Yu, Lomeli, E.G., Qin, J., Cui, Yi, and Bao, Zh., Molekular design for electrolyte solvents enabling energy-dense and long-cycling lithium metal batteries, *Nat. Energy*, 2020, vol. 5, no. 7, p. 526.
  30. Borodin, O., Olguin, M., Spear, C.E., Leiter, K.W., and Knap, J., Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes, *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, no. 35, p. 354003.
  31. Zhang, J., Yang, J., Yang, L., Lu, H., Liu, H., and Zheng, B., Exploring the redox decomposition of ethylene carbonate-propylene carbonate in Li-ion batteries, *Mater. Adv.*, 2021, vol. 2, no. 5, p. 1747.
  32. Seo, D.M., Borodin, O., Balogh, D., O'Connell, M., Ly, Q., Han, S.-D., Passerini, St., and Henderson, W.A., Electrolyte Solvation, and Ionic Association III. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures—Transport Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 8, p. A1061.
  33. Hou, T., Yang, G., Rajput, N.N., Self, J., Park, S.-W., Nanda, J., and Persson, K.A., The influence of FECon the solvation structure and reduction reaction of  $\text{LiPF}_6/\text{EC}$  electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation, *Nano Energy*, 2019, vol. 64, p. 103881.
  34. Cheeseman, J.R., Trucks, G.W., Keith, T.A., and Frisch, M.J., A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.* 1996, vol. 104, no. 14, p. 5497.
  35. Borodin, O., Behl, W., and Jow, T.R., Oxidative stability and initial decomposition reactions of carbonate, sulfone, and alkyl phosphate-based electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 17, p. 8661.
  36. Delp, S.A., Borodin, O., Olguin, M., Eisner, C.G., Allen, J.L., Jow, T., and Richard, et al., Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 498.
  37. Tomasi, J., Mennucci, B., and Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.*, 2005, vol. 105, no. 8, p. 2999.
  38. Zhang, J., Yang, J., Yang, L., Lu, H., Liu, H., and Zheng, B., Exploring the redox decomposition of ethylene carbonate-propylene carbonate in Li-ion batteries, *Mater. Adv.*, 2021, vol. 2, no. 5, p. 1747.
  39. Abe, K., Hattori, T., Kawabe, K., Ushigoe, Y., and Yoshitake, H., Functional Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 8, p. A810.
  40. Abe, K., Miyoshi, K., Hattori, T., Ushigoe, Y., and Yoshitake, H., Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance, *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, no. 2, p. 328.
  41. Xu, K., Ding, S.P., and Jow, T.R., Toward Reliable Values of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 11, p. 4172.
  42. Azcarate, I., Yin, W., Méthivier, Ch., Ribot, Fr., Laberty-Robert, Ch., and Grimaud, A., Assessing the Oxidation Behavior of EC:DMC Based Electrolyte on Non-Catalytically Active Surface, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 8, p. 080530.
  43. Abe, K., Miyoshi, K., Hattori, T., Ushigoe, Y., and Yoshitake, H., Functional electrolytes: Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, no. 2, p. 449.
  44. Mahmood, N., Tang, T., and Hou, Y., Nanostructured Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Progress, Challenge and Perspective, *Adv. Energy Mater*, 2016, vol. 6, no. 17, p. 1600374.
  45. Smith, L. and Dunn, B., Opening the window for aqueous electrolytes, *Science*, 2015, vol. 350, no. 6263, p. 918.
  46. Anginov, E.A., Borisevich, S.S., Kayumov, R.R., Istomina, A.S., Evshchik, E.Yu., Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Melnikova, T.I., Dobrovolsky, Yu.A., and Bushkova, O.V., Lithiated Nafion plasticised by a mixture of ethylene carbonate and sulfolane, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 373, p. 137914.
  47. Shaw, D.E., *Schrödinger: Desmond Molecular Dynamics System: 2021–4*. N.Y.: Schrödinger, 2021.
  48. Lu, C., Wu, Ch., Ghoreishi, D., Chen, W., Wang, L., Damm, W., Ross, G.A., Dahlgren, M.K., Russell, E., Von Bargen, Ch.D., Abel, R., Friesner, R.A., and Harder, E.D., OPLS4: Improving Force Field Accuracy on Challenging Regimes of Chemical Space, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, vol. 17, no. 7, p. 4291.
  49. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., and Hratch D.J., *GAUSSIAN: Revision C.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
  50. Zhao, Y., Schultz, N.E., and Truhlar, D.G., Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Nonco-

- valent Interactions, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, vol. 2, no. 2, p. 364.
51. Schäfer, A., Huber, C., and Ahlrichs, R., Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 100, no. 8, p. 5829.
52. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, no. 15, p. 154104.
53. Marenich, A.V., Cramer, C.J., and Truhlar, D.G., Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B.*, 2009, vol. 113, no. 18, p. 6378.
54. Morris, D.F.C. and Short, E.L., The Born-Fajans-Haber Correlation, *Nature*, 1969, vol. 224, no. 5223, p. 950.
55. Перельгин, И.С. *Инфракрасные спектры и сольватация ионов. В кн.: Ионная сольватация.* М.: Наука, 1987. С. 100–199.
56. Han, Y.-K., Lee, K., Yoo, J., and Huh, Y.-S., Virtual screening of borate derivatives as high-performance additives in lithium-ion batteries, *Theor. Chem. Acc.*, 2014, vol. 133, no. 10, p. 1562.
57. Curtiss, L.A., Redfern, P.C., and Raghavachari, K., Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, no. 8, p. 084108.

УДК 544.636.23

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ РЯДА КУКУРБИТУРИЛОВ<sup>1</sup>

© 2022 г. Е. В. Стенина<sup>а</sup> \*, Л. Н. Свиридова<sup>а</sup> \*\*

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: estenina@yandex.ru

\*\*e-mail: slianan@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Представлены результаты исследования электрохимических свойств катионных комплексов супрамолекулярных кавитандов ряда кукурбит[*n*]урилов (CB<sub>*n*</sub>). На основании анализа комплекса систематических данных для этих соединений сформулированы основные особенности, характеризующие их адсорбционное поведение, в частности чрезвычайно высокая поверхностная активность и необычно широкая область потенциалов адсорбции, в пределах которой происходит трансформация структуры адсорбционного слоя при изменении величины и знака заряда электрода. Показано, что в рассматриваемых системах варьирование концентраций участвующих в реакции комплексообразования реагентов, а именно кавитанда и неорганического катиона, позволяет существенно изменять наблюдаемую картину адсорбционных явлений. Сравнительный анализ адсорбционных данных для систем, содержащих супрамолекулярные комплексы кукурбитурилов с различными катионами, может служить базой для качественной оценки их констант прочности. На примере систем, содержащих инклюзивные комплексы кавитанда СВ7 с органическим катионом (катион красителя 3,3'-диэтилтиокарбоцианин иодида) и с органическими молекулами (сверхпрочные комплексы с 1-гидроксиадамантаном и ферроценом, константы прочности *K* порядка 10<sup>9</sup>–10<sup>10</sup> М<sup>-1</sup>), установлено, что инклюдирование в полость кавитанда нейтральной органической молекулы не препятствует формированию эксклюзивного комплекса с катионом натрия и что подобный комплекс не образуется в присутствии в полости кавитанда органического катиона. На примере редокс-системы кобальтоцен(Сос)/кобальтоцений(Сос<sup>+</sup>), исследованной в растворе без и в присутствии СВ7, показано, что предшествующее электродному процессу формирование адсорбционного слоя из частиц супрамолекулярного комплекса Сос<sup>+</sup> ⊂ СВ7 приводит к изменению скорости и механизма электронного переноса.

**Ключевые слова:** кукурбит[*n*]урилы, катионные комплексы, адсорбция, электрохимические свойства, межфазная граница, дифференциальная емкость, супрамолекулярные соединения, электронный перенос

DOI: 10.31857/S042485702211010X

### ВВЕДЕНИЕ

Семейство кукурбитурилов (CB<sub>*n*</sub>) представляет собой относительно новую группу молекулярных контейнеров. Первый член этого гомологического ряда был синтезирован более ста лет назад Р. Берендом и сотр. [1], однако лишь в 1981 г. Мок и сотр. установили его строение [2]. Начиная с этого времени наблюдается возрастающий интерес исследователей к этим соединениям [3–5]. Уникальной особенностью этих тыквообразных (*cucurbitaceae* family) молекул является наличие двух одинаковых окаймленных карбонильными

группами порталов и объемной гидрофобной полости. Подобное строение обеспечивает возможность одновременного комплексообразования этими кавитандами как неорганических катионов (за счет их взаимодействия с карбонильными группами порталов), так и органических ионов и молекул (путем их инклюдирования во внутримолекулярную полость). По существу кукурбитурилы представляют собой “строительные блоки” для супрамолекулярной химии, что определяет перспективность их использования в самых различных областях, включая медицину, биохимию и нанотехнологии. В настоящей работе обобщаются новые и полученные к настоящему времени данные по электрохимическим свойствам катионных комплексов кавитандов данной группы.

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

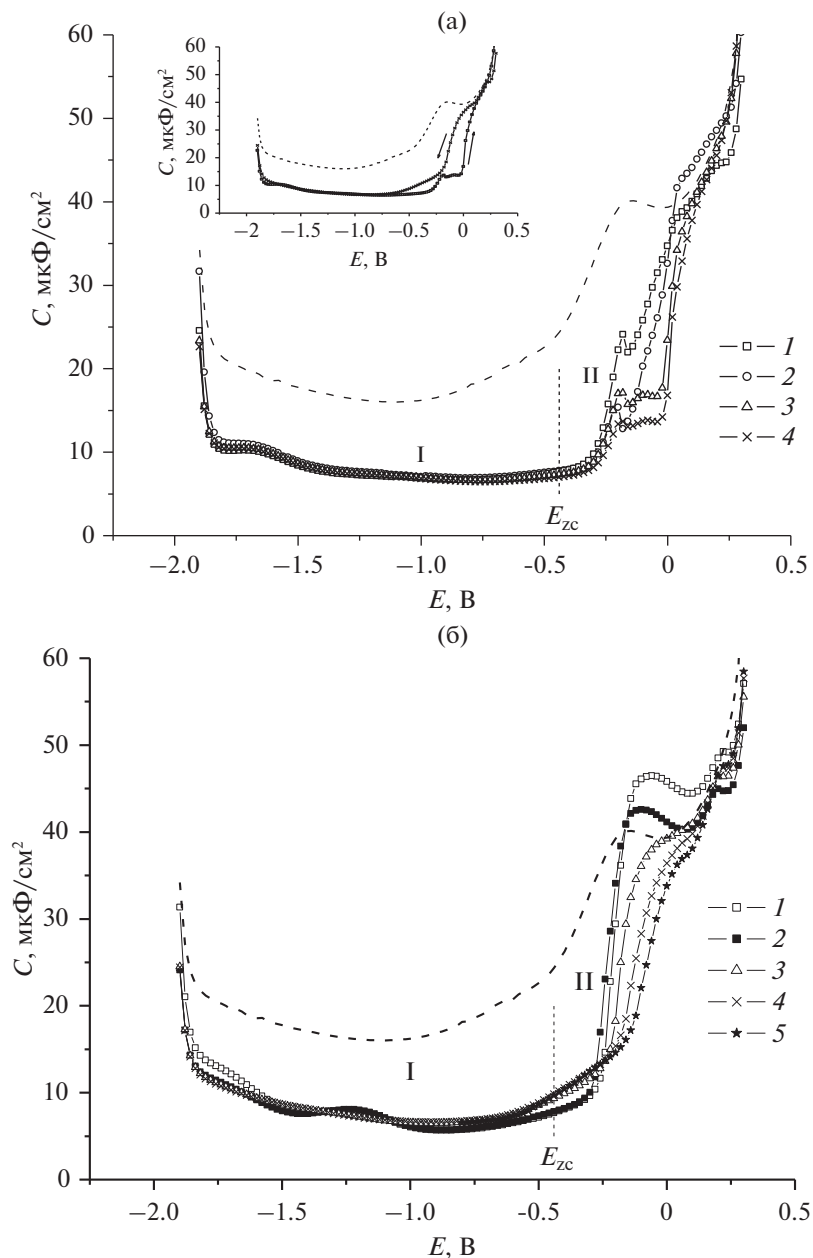
Исследования проведены на электроде в виде стационарной Hg-капли путем измерения дифференциальной емкости электрода  $C$  в зависимости от потенциала  $E$  и циклических вольтамперограмм (ЦВА) с использованием потенциостата-гальваностата Autolab с FRA-программой (Eco Chemie Netherlands) при частоте  $f = 370$  Гц и амплитуде переменного напряжения 1 мВ. Потенциал электрода изменялся с шагом 20 мВ. Ртутная капля с площадью поверхности  $0.015 \text{ см}^2$  (определенной по весу нескольких капель) формировалась на конце конусовидного капилляра с внутренним диаметром 80 мкм с использованием специальной установки, входящей в полярографический анализатор PA-3 (Czechoslovakia). Потенциалы рабочего электрода измерялись (и приведены в статье) относительно насыщенного каломельного электрода. Величины емкости регистрировались при выдержке рабочего электрода в течение  $t = 3-35$  с при каждом значении  $E$ . Кукурбит[*n*]урилы (Aldrich),  $\text{FcBF}_4$ ,  $\text{CocPF}_6$  (Strem Chemicals, Inc.), Hg (Merck) использовались без дополнительной очистки, соли фоновых электролитов:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , дважды перекристаллизованы и прокалены при  $500^\circ\text{C}$ , вода очищалась на установке Millipor, растворы деаэрировали аргоном высокой чистоты. При измерениях ЦВА ток аргона поддерживался над раствором для минимизации рерастворения кислорода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе имеются лишь единичные данные по электрохимическому поведению кавитандов данного типа, причем полученные главным образом с использованием стеклоглуглеродного электрода. Единственное систематическое исследование адсорбционных свойств катионных комплексов щелочных металлов с  $\text{CvBn}_5$  на примере комплексов с катионом натрия было проведено в цикле работ [6–10]. В этих работах была установлена необычно широкая ( $\sim 2$  В) для органических соединений (в том числе катионов) область потенциалов адсорбции изученных супрамолекулярных комплексов. При этом была отмечена их чрезвычайно высокая поверхностная активность, о чем свидетельствует достижение предельных значений дифференциальной емкости при низких ( $10^{-4}$ – $5 \times 10^{-6}$  М) концентрациях. Как правило, отрицательная граница области потенциала адсорбции для этих систем расположена вблизи потенциала, где начинается электровосстановление катиона фонового электролита, в то время как соответствующий положительный потенциал во многих случаях находится примерно на 700 мВ положительнее потенциала нулевого заряда ртути (ПНЗ) в электролите фона ( $-0.44$  В отн. нас. к.э.).

Очевидно, строение адсорбционных слоев, образующихся на электроде в растворах этих супрамолекулярных комплексов, при столь существенном изменении заряда электрода и его знака не может быть неизменным и должно трансформироваться при смещении потенциала электрода. Соответственно подобная структурная перестройка должна отражаться на измеряемых  $C, E$ -зависимостях что иллюстрируется данными рис. 1–3. Впервые подобные эффекты для супрамолекулярных катионных комплексов  $\text{CvBn}_5$  были обнаружены в упомянутом цикле исследований для комплексов катиона  $\text{Na}^+$ . Как видно, область адсорбции состоит для этих систем из двух различных частей. Область I, отвечающая преимущественно отрицательным зарядам поверхности, характеризуется практической независимостью значений  $C$  от концентрации адсорбирующегося соединения (вплоть до значений порядка  $10^{-5}$  М), а также времени выдержки потенциала  $t$  при каждом его значении, что свидетельствует об очень быстром формировании слоя адсорбата. Для области II, расположенной положительнее потенциала нулевого заряда электрода, закономерности существенно иные. Для этого участка области адсорбции характерно существенное изменение  $C, E$ -зависимостей при изменении концентрации адсорбирующегося соединения и времени выдержки  $t$  (постоянство значений  $C$  достигается в этой области при  $t$  порядка 20–30 с). Это говорит об относительно медленном протекании процесса структурирования в адсорбционном слое. В ряде случаев при этом происходит образование некоторых устойчивых структур адсорбционного слоя, что отражается в появлении характерных ступенек на  $C, E$ -зависимостях (рис. 1). Следует отметить, что чувствительность этих процессов к изменению вышеуказанных факторов (концентрация адсорбирующегося соединения и время  $t$ ) существенно различается для противоположных направлений развертки потенциала. Именно это определяет наличие гистерезиса при сопоставлении соответствующих  $C, E$ -зависимостей (врезки на рис. 1–3). По существу, причиной этого эффекта является совершенно различный характер процессов, протекающих в области II при противоположных направлениях развертки потенциала. При переходе I  $\rightarrow$  II происходит перестройка изначально предельно заполненного слоя адсорбата и постепенная десорбция образующих его частиц. Напротив, при обратном направлении изменения потенциала в области II происходит постепенное заполнение поверхности электрода диффундирующими из раствора частицами с образованием на конечном этапе слоя с предельным заполнением адсорбатом. Вероятно, такое различие процессов формирования и приводит к различию в структуре адсорбционных слоев, сформированных при противоположных направ-



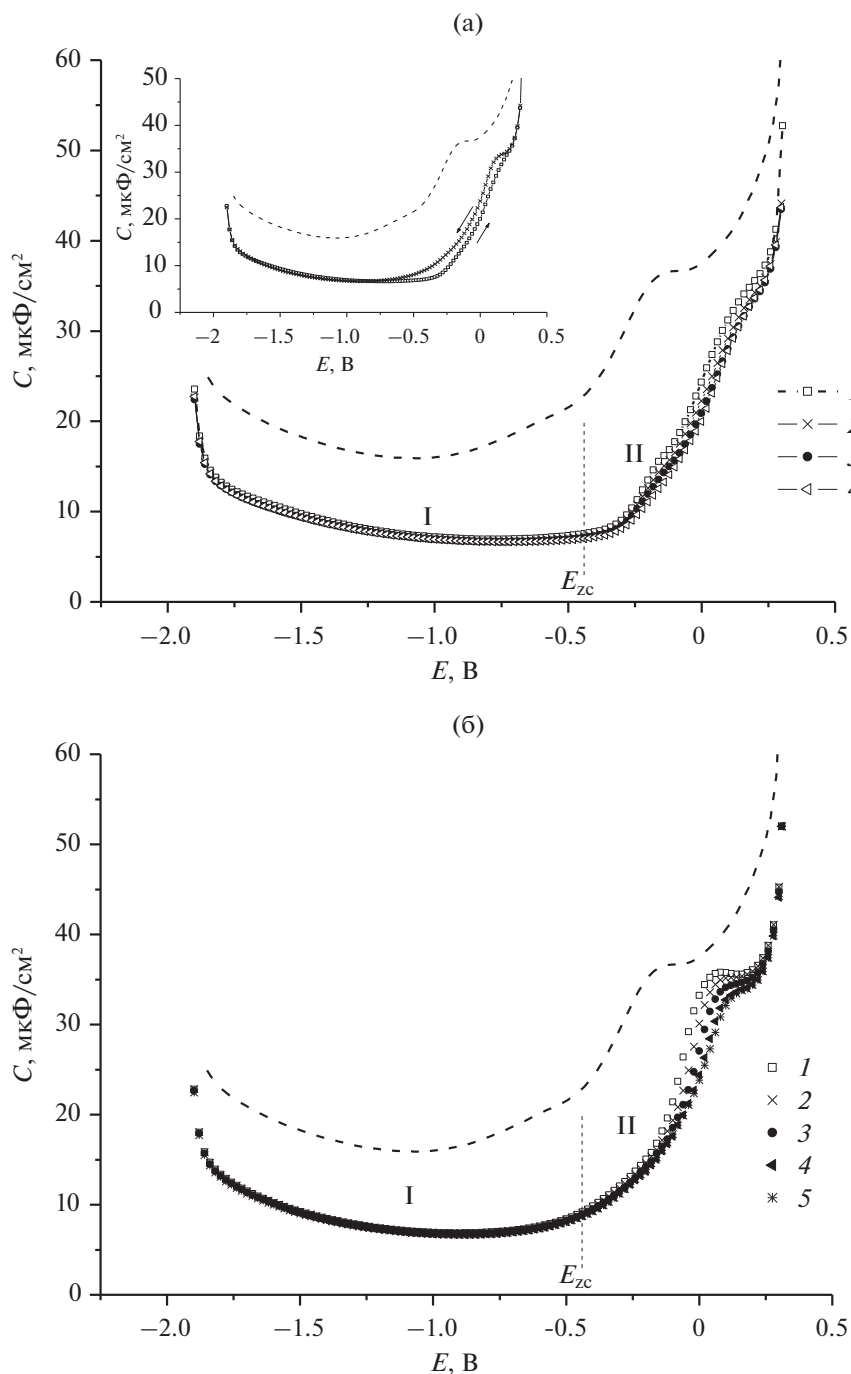


**Рис. 1.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости Hg-электрода в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $2.5 \times 10^{-4}$  М СВ6, полученные при сканировании потенциала (а) от отрицательных значений к положительным и (б) – в противоположном направлении при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t$ , с: 2 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5). На врезке:  $C, E$ -зависимости для противоположных направлений сканирования потенциала при  $t = 30$  с. Здесь и далее: пунктир –  $C, E$ -зависимость в фоновом электролите.

лениях развертки, что в конечном счете и приводит к появлению гистерезиса. Резюмируя, можно сделать вывод, что причиной описанных особенностей адсорбционных явлений в области II служит различие в “прекурсорах” для формирования слоя адсорбата: при развертке к положительным значениям потенциала – это ранее сформированный прочный адсорбционный слой из комплексных частиц, при противоположном направлении –

это частицы комплекса и свободного кавитанда, диффундирующие к поверхности электрода. Сходные явления были предсказаны, а затем экспериментально обнаружены при изучении двумерных конденсированных адсорбционных слоев органических соединений на электродах [11].

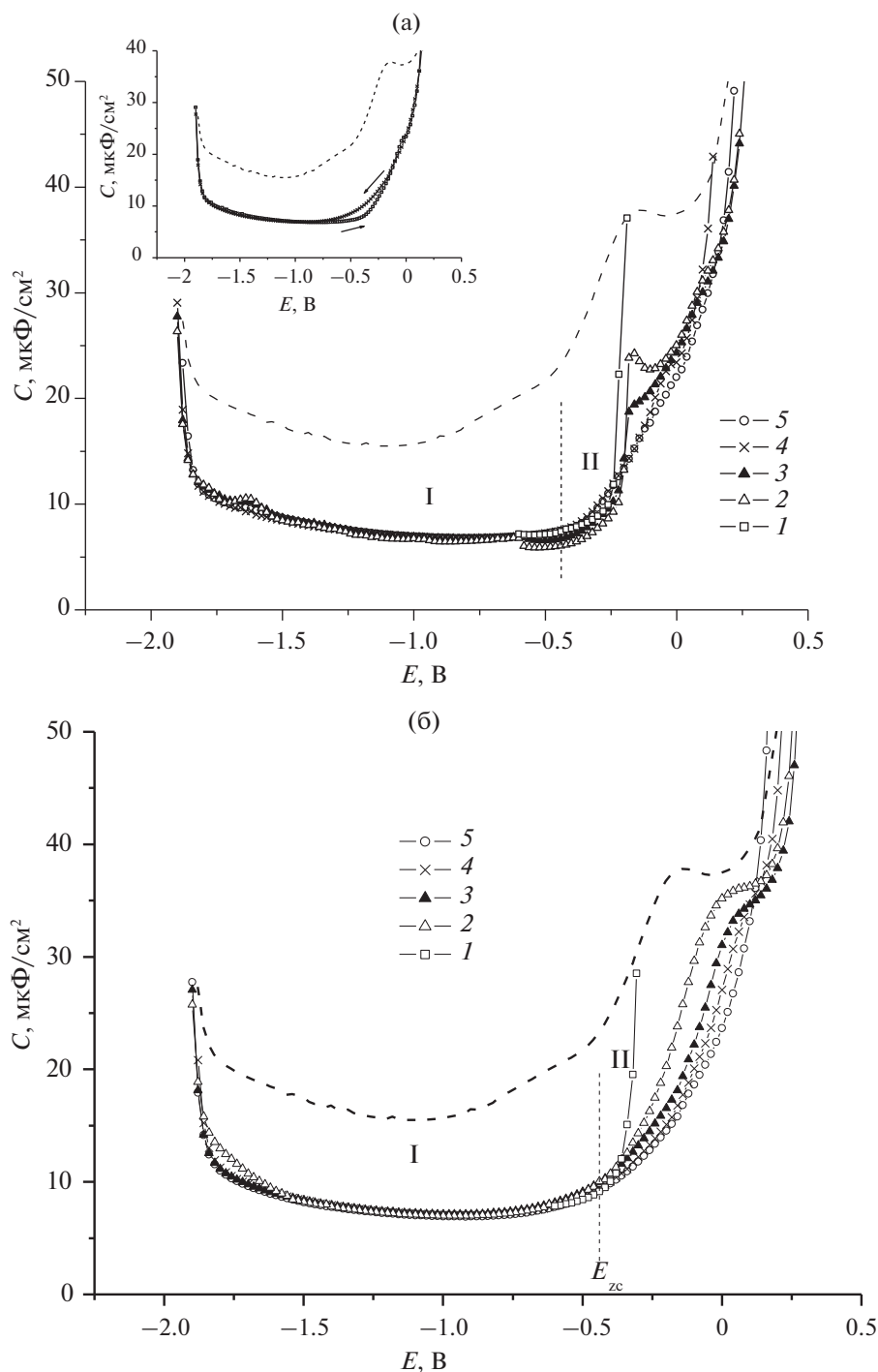
Что касается структуры, формируемых адсорбционных слоев, то очевидно, что в области I этот слой состоит из комплексных катионов. В



**Рис. 2.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости Hg-электрода в  $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M CB6}$ , полученные при сканировании потенциала (а) от отрицательных значений к положительным при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t$ , с: 1 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и (б) – в противоположном направлении при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t$ , с: 2 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5). На врезке:  $C, E$ -зависимости для противоположных направлений сканирования потенциала при  $t = 20 \text{ с}$ .

области II благодаря действию электростатических сил наиболее благоприятные условия создаются для адсорбции свободных частиц кавитанда. Однако расчеты с использованием соответствующих констант комплексообразования ( $\lg K$ ) (3.49,

2.85 и 2.89 для комплексов  $\text{Na}^+*\text{CB6}$ ,  $\text{K}^+*\text{CB6}$  и  $\text{Na}^+*\text{CB7}$  соответственно [12]) свидетельствуют, что для представленных на рис. 1–3 систем эти концентрации очень малы ( $10^{-6}$ – $10^{-8} \text{ M}$ ). Это позволяет предположить, что в образовании ад-



**Рис. 3.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии СВ7 в концентрации, М: 1 –  $5 \times 10^{-6}$ , 2 –  $1 \times 10^{-5}$ , 3 –  $5 \times 10^{-5}$ , 4 –  $1 \times 10^{-4}$ , 5 –  $5 \times 10^{-4}$ , полученные при сканировании потенциала от отрицательных значений к положительным (а) и в противоположном направлении (б) при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t = 30 \text{ с}$ .

сорбционного слоя в области II наряду со свободными частицами кавитанда могут участвовать и комплексные катионы, т.е. имеет место формирование смешанного адсорбционного слоя. Очевидно, что в таком случае форма  $C, E$ -зависимо-

стей и размеры этой области должны зависеть от концентрации свободных частиц кавитанда в системе, т.е. от прочности супрамолекулярных катионных комплексов и от состава раствора. Именно такие закономерности и проявляются

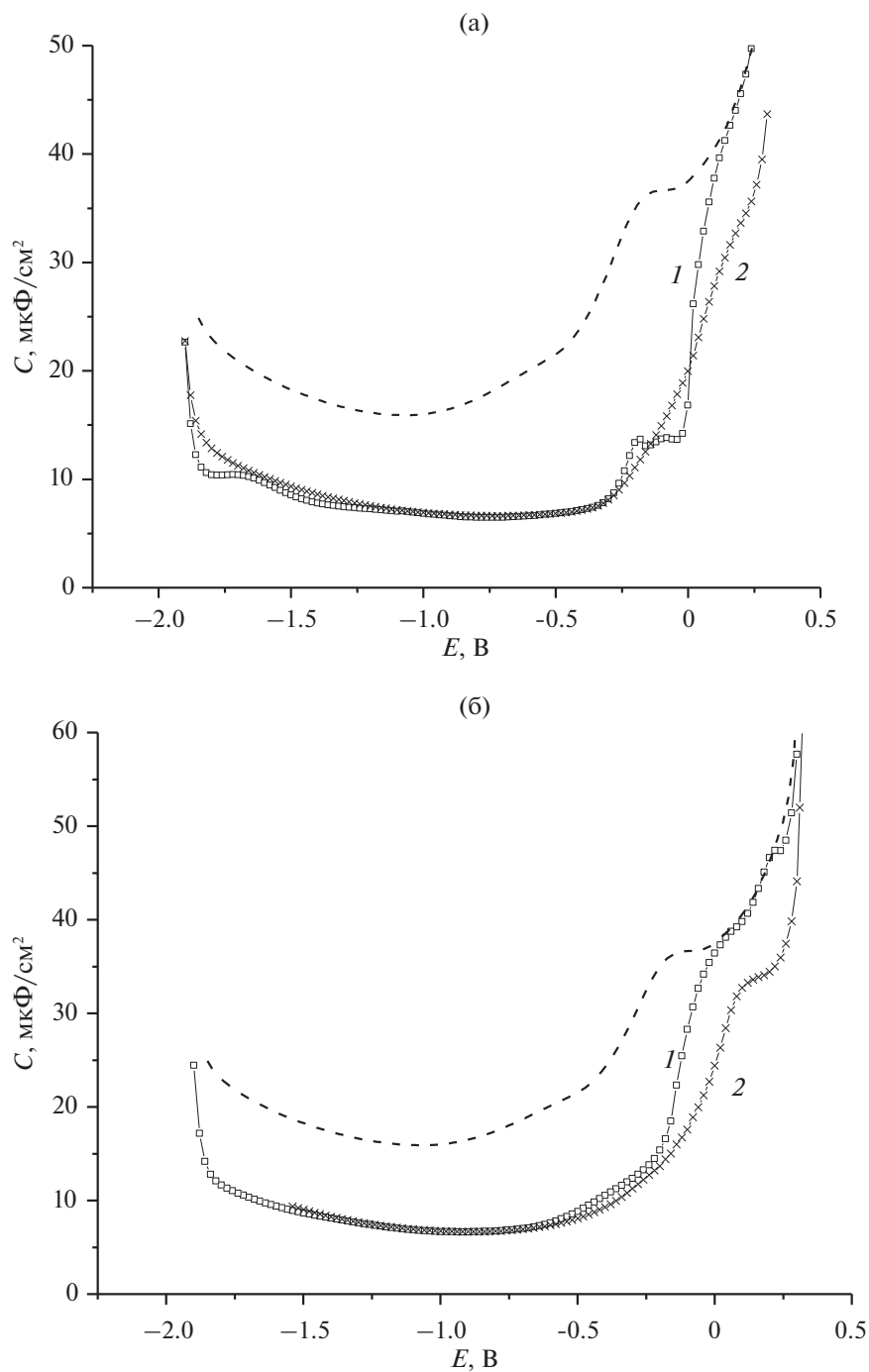
при анализе представленных на рис. 1–3 данных. Для системы  $\text{CB6} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , содержащей наиболее прочный комплекс, характерно сужение области потенциалов адсорбции за счет смещения ее положительной границы к более отрицательным потенциалам и более резкое изменение  $C$  при потенциале этой границы (рис. 4). Для этой системы следует также отметить значительно более яркое проявление эффекта гистерезиса. Концентрация свободного кавитанда в растворе  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M CB6} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  ( $8.1 \times 10^{-7} \text{ M CB6}$ ), по всей вероятности, является слишком низкой, что делает невозможным существование смешанного адсорбционного слоя при потенциалах положительнее  $0 \text{ В}$ . В то же время при потенциалах отрицательнее  $0 \text{ В}$  в этом растворе такой слой образуется, о чем говорит наличие на  $C, E$ -зависимостях в интервале примерно  $200 \text{ мВ}$  небольшой ступеньки, предельное значение  $C$  которой в 2 раза выше значений  $C$ , фиксируемых в широкой области адсорбции при еще более отрицательных потенциалах.

В системе  $\text{CB7} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  формирование смешанного адсорбционного слоя наблюдается в широком интервале потенциалов при концентрациях  $\text{CB7}$ , превышающих  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  (рис. 3). Однако при более низких концентрациях свободного кавитанда ( $6.4 \times 10^{-8} \text{ M CB7}$  в растворе  $5 \times 10^{-6} \text{ M CB7} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ) подобный эффект исчезает, поскольку эта концентрация кавитанда не обеспечивает необходимых для формирования смешанного адсорбционного слоя условий. При этом положительная граница области адсорбции, на которой наблюдается скачкообразное изменение  $C$ , резко смещается в сторону отрицательных потенциалов ( $E \approx -250 \text{ мВ}$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что в системе  $\text{CB7} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрация свободного лиганда порядка  $10^{-7} \text{ M CB7}$  является критической для формирования смешанного адсорбционного слоя из супрамолекулярных катионных комплексов и свободных молекул кавитанда, и при концентрациях, меньших критической, должны наблюдаться только процессы адсорбции/десорбции супрамолекулярных комплексов  $\text{Na}^{+*}\text{CB7}$ . При этом положительная граница области адсорбции этих комплексов должна отвечать  $E \approx -250 \text{ мВ}$ .

В пользу этого предположения свидетельствуют и данные рис. 5, где представлены  $C, E$ -зависимости в системе  $\text{CB7} + x \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , где регулирование концентрацией свободного кавитанда осуществляется путем изменения концентрации фонового электролита. Очевидно, рост концентрации катиона  $\text{Na}^{+}$  на два порядка с  $10^{-2}$  до  $1 \text{ M}$  позволяет уменьшить область потенциалов существования адсорбционного слоя примерно на  $550 \text{ мВ}$ . Как видно, в растворе  $10^{-4} \text{ M CB7} + 1 \text{ M}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , по всей вероятности, вообще не происходит формирование смешанного адсорбционного слоя: при этом отсутствует присущая процессу формирования смешанного адсорбционного слоя зависимость от времени выдержки потенциала  $t$ , а положительная граница области адсорбции, как и в растворе  $5 \times 10^{-6} \text{ M CB7} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $E \approx -250 \text{ мВ}$  и обозначает положительную границу существования слоя адсорбата из супрамолекулярных комплексов  $\text{Na}^{+*}\text{CB7}$  в системе  $\text{CB7} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 6). При этом форма  $C, E$ -зависимостей в области положительной границы области адсорбции близка к наблюдавшейся при двумерной конденсации нейтральных органических соединений и характеризуется резким, почти скачкообразным переходом от значений  $C$ , отвечающих предельному заполнению поверхности слоем адсорбата, до значений, соответствующих его отсутствию. Очевидно, это вызвано существенным снижением концентрации свободного кавитанда ( $1.3 \times 10^{-7} \text{ M}$ ) в растворе  $10^{-4} \text{ M CB7} + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  по сравнению с системами с более низкими ( $10^{-2}$ – $0.5 \text{ M}$ ) концентрациями сульфата натрия ( $2.3 \times 10^{-7}$ – $1.2 \times 10^{-5} \text{ M CB7}$ ). Это подтверждает высказанное выше предположение об исчезновении эффекта формирования смешанного адсорбционного слоя в системе  $\text{CB7} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  при концентрациях свободного кавитанда порядка  $10^{-7} \text{ M}$ . Это характерное для данной системы критическое значение может достигаться как снижением концентрации  $\text{CB7}$ , так и увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Таким образом, в рассматриваемых системах варьирование концентраций участвующих в реакции комплексообразования реагентов, а именно кавитанда и неорганического катиона, позволяет существенно изменять наблюдаемую картину адсорбционных явлений. В условиях, когда концентрация свободных молекул кавитанда превышает некоторое критическое для каждой системы значение, становится возможным формирование смешанного адсорбционного слоя из этих частиц и супрамолекулярных катионных комплексов. Характерные особенности  $C, E$ -зависимостей определяются при этом прочностью супрамолекулярных катионных комплексов. В частности, анализ проявления эффекта гистерезиса (врезки на рис. 1–3) свидетельствует, что значительно ярче этот эффект проявляется в случае более прочного комплекса  $\text{Na}^{+*}\text{CB6}$  ( $\lg K = 3.49$ ). Очевидно причиной этого является более низкая по сравнению с другими системами концентрация свободного кавитанда в растворе, что замедляет формирование смешанного адсорбционного слоя с его участием при диффузионном контроле процесса адсорбции. Наблюдаемое различие  $C, E$ -зависимостей для отличающихся по

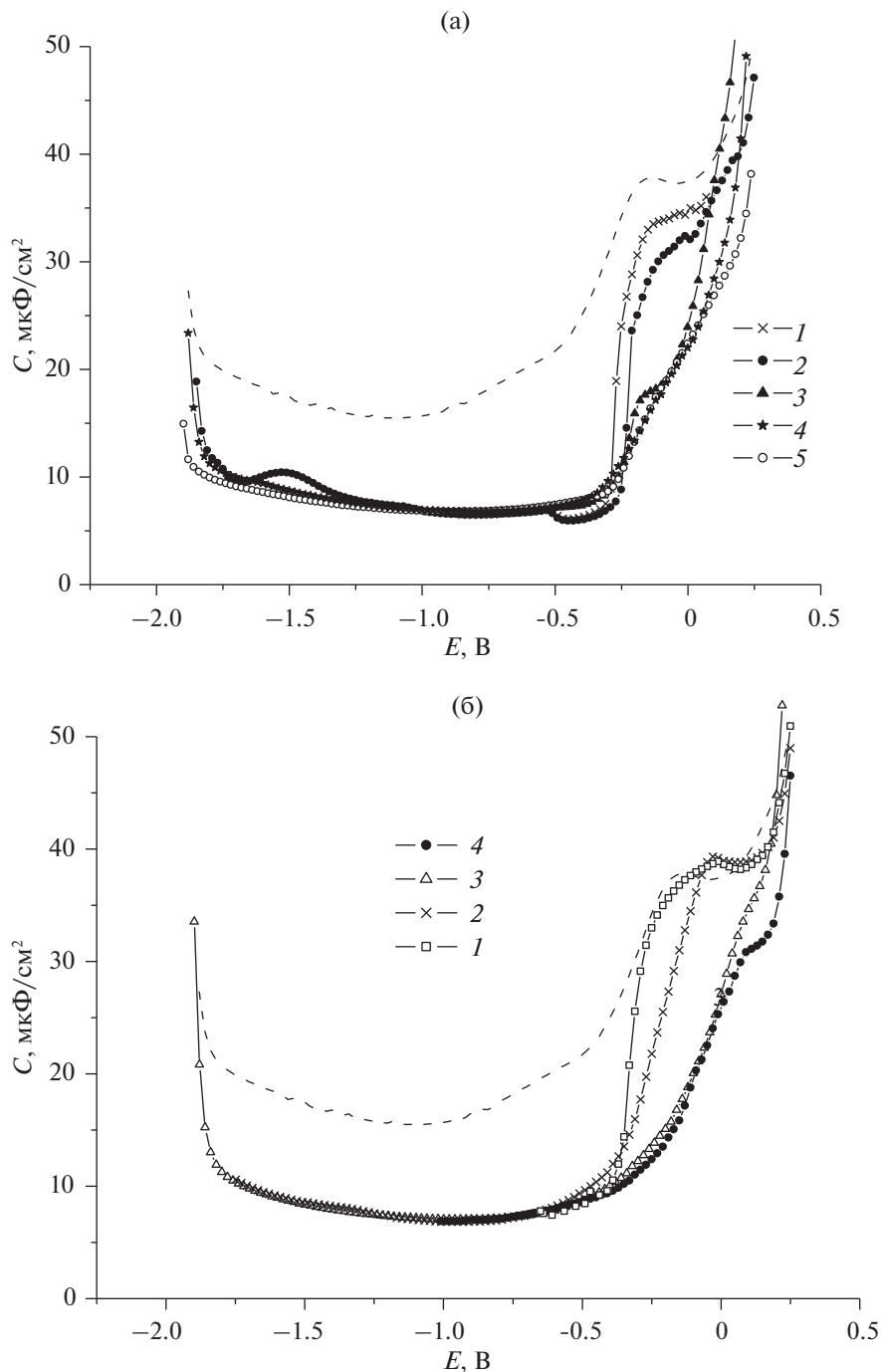


**Рис. 4.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости в растворе  $2.5 \times 10^{-4}$  М СВ6 в присутствии 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1) и 0.1 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (2), полученные при сканировании потенциала от отрицательных значений к положительным (а) и в противоположном направлении (б) при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t = 20$  с.

прочности комплексов катионов с одним и тем же кавитандом иллюстрируется данными рис. 4.

Таким образом, как следует из приведенных результатов, сравнительный анализ адсорбционных данных в системах, содержащих супрамолекулярные катионные комплексы кукурбитурилов, может служить базой для качественной оцен-

ки их констант прочности. Сужение области потенциалов адсорбции, наличие более резкого изменения значений дифференциальной емкости при потенциалах, отвечающих ее положительной границе, более яркое проявление эффекта гистерезиса при сопоставлении данных для противоположных направлений развертки по-



**Рис. 5.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости в растворе  $1 \times 10^{-4}$  М СВ7 в присутствии  $x$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $x$  (М): 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.3, 4 – 0.1, 5 – 0.01, полученные при сканировании потенциала от отрицательных значений к положительным (а) и в противоположном направлении для  $x$  (М): 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.1, 4 – 0.01 (б) при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t = 30$  с.

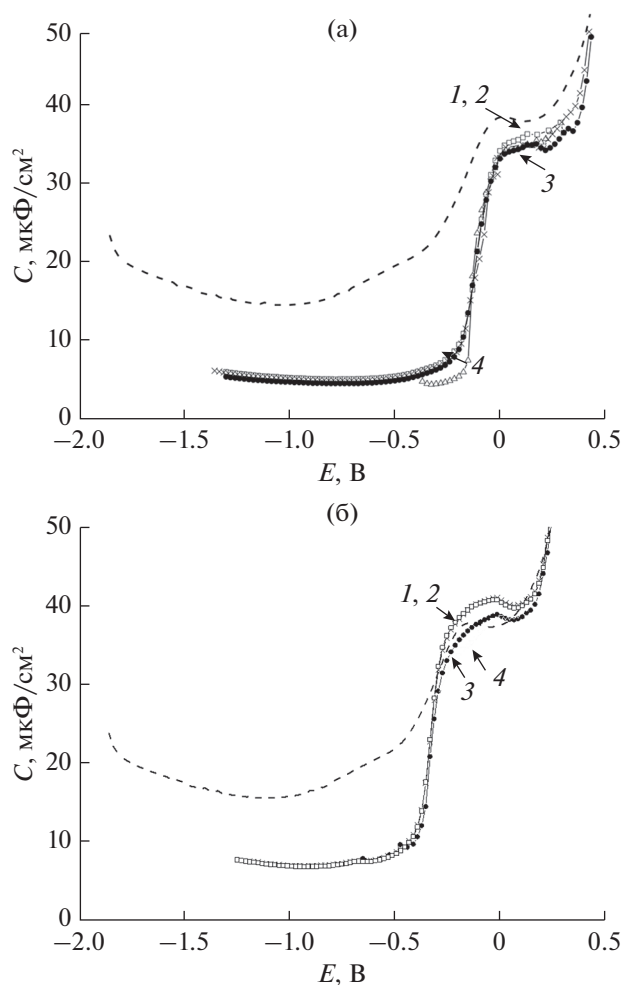
тенциала могут, по всей вероятности, свидетельствовать о большей прочности супрамолекулярного комплекса.

Сопоставление данных по адсорбции супрамолекулярных комплексов ряда катионов щелочных металлов с СВ7 (рис. 7) приводит к выводу об

их относительно низкой прочности, поскольку не проявляется ни один из вышеперечисленных признаков. Согласно [12], для  $\text{Na}^+/\text{СВ7}$   $\lg K = 2.89$ . Вероятно, очень близкое значение имеет  $\lg K$  для комплекса  $\text{K}^+/\text{СВ7}$ , поскольку практически совпадают  $C, E$ -зависимости, измеренные в

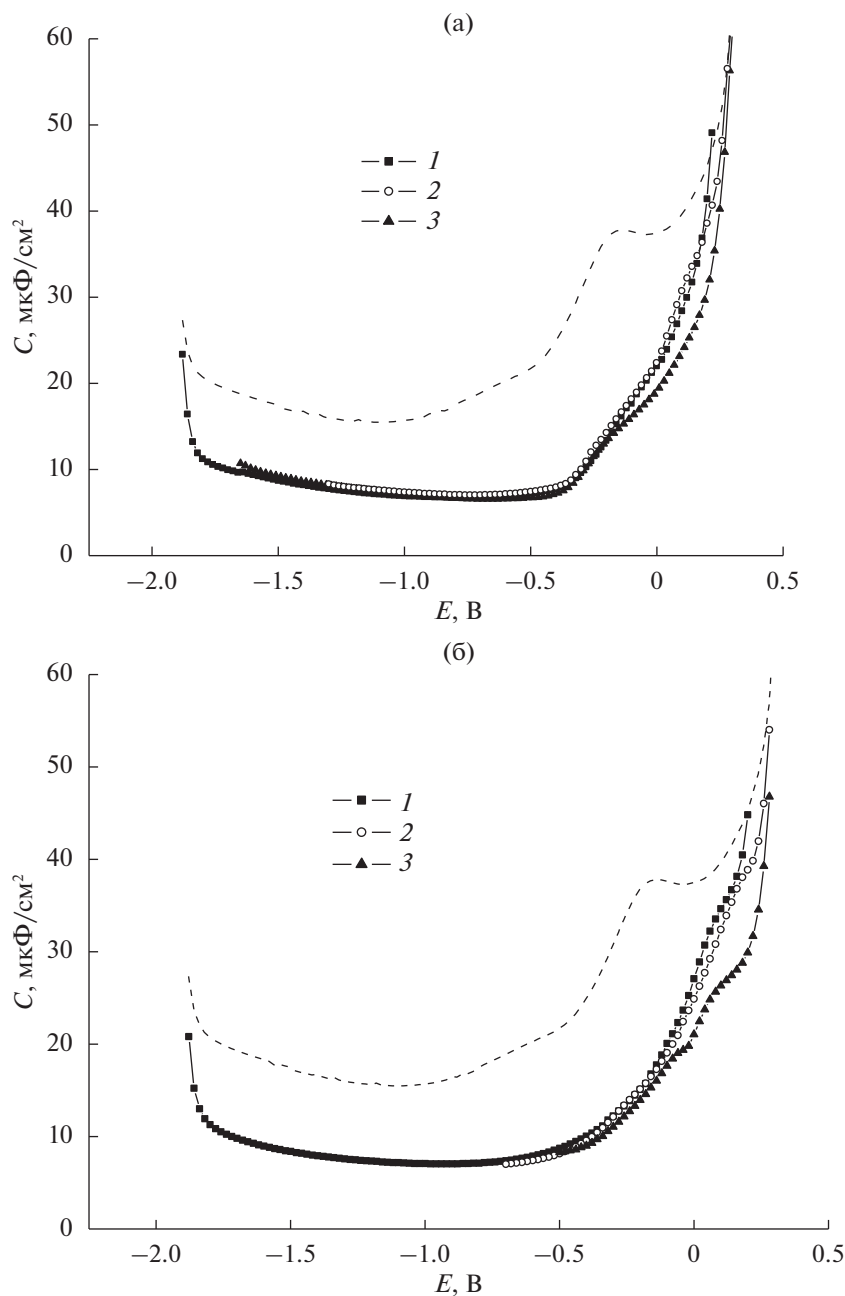
содержащих эти комплексы системах. Определенное заметное отличие  $C, E$ -зависимости в области формирования смешанного адсорбционного слоя (более низкие значения емкости) для системы, содержащей  $Cs^{+}CB7$ , возможно свидетельствует о более низком значении  $\lg K$  для этого комплекса по сравнению с двумя вышеупомянутыми.

Представляло интерес провести аналогичные исследования в системах, где наряду с кавитандами одновременно присутствуют частицы, способные к образованию с ними как экс-, так и инклюзивных комплексов. Известно, что сверхпрочные инклюзивные комплексы с  $CB7$  образуют производные адамантана и ферроцена, величина  $K$  для которых достигает значений порядка  $10^{14}, 10^{15} M^{-1}$  [13]. Для инклюзивного комплекса 1-гидроксиадамантана (адамантанол,  $AdOH$ ) с  $CB7$  ( $CB7 \subset AdOH$ )  $K = 2.8 \times 10^{10} M^{-1}$  [13], для соответствующего комплекса с ферроценом ( $Fc$ ) эта величина должна быть близка к найденной для гидросиметилферроцена ( $K = 3 \times 10^9 M^{-1}$ ) [14]. Очевидно, при столь высоких значениях этих величин в растворах практически должны отсутствовать свободные частицы кавитанда. Представляло интерес выяснить, каким образом в подобных системах происходит (не происходит?) взаимодействие нейтральных инклюзивных супрамолекулярных комплексов с неорганическими катионами. На рис. 8 приведены данные для раствора  $Na_2SO_4$  в присутствии  $AdOH$  и в таком же растворе с добавкой эквимольного количества  $CB7$ . Как видно,  $C, E$ -зависимости в растворах без и в присутствии  $AdOH$  различаются незначительно, что позволяет сделать вывод о том, что инклюзирование в полость кавитанда молекулы  $AdOH$  не препятствует формированию эксклюзивного комплекса с катионом натрия. Совершенно очевидно, что область потенциалов адсорбции такого тройного комплекса ( $Na^{+}CB7 \subset AdOH$ ) также состоит из двух участков. Что касается формирования смешанного адсорбционного слоя в области положительных потенциалов, то безусловно, исходя из высокой прочности комплекса  $CB7 \subset AdOH$  и, соответственно, практического отсутствия в растворе свободных молекул  $CB7$ , необходимо заключить, что в формировании слоя адсорбата при этих потенциалах наряду с тройными катионными комплексами участвуют исключительно нейтральные комплексы  $CB7 \subset AdOH$ . Возможно этим объясняется некоторое различие в области II для  $C, E$ -зависимостей, измеренных в растворах с добавкой  $AdOH$  и без нее. Близкие данные были получены для системы, содержащей тройной комплекс  $Na^{+}CB7 \subset Fc$  [10]. Для этой системы  $C, E$ -зависимости в области II для растворов, содержащих комплекс  $CB7 \subset Fc$  и в его отсутствие, различаются несколько больше.



**Рис. 6.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости в растворе  $1 \times 10^{-4} M$   $CB7$  в присутствии  $1 M Na_2SO_4$ , полученные при сканировании потенциала от отрицательных значений к положительным (а) и в противоположном направлении (б) при различном времени  $t$  выдержки электрода при каждом значении  $E$ , с: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20.

Включение в гидрофобную полость кавитанда органического катиона очевидно должно препятствовать образованию эксклюзивного комплекса с неорганическим катионом, т.е. формированию тройных комплексов. В [10] были исследованы адсорбционные явления в системе, содержащей  $CB7$  и органический краситель 3,3'-диэтил тиокарбоцианин иодид (DEC). Катион этого органического красителя образует с  $CB7$  прочный супрамолекулярный комплекс с  $\lg K = 4.45$  [15]. Как установлено в [10], форма  $C, E$ -зависимостей при сканировании к положительным потенциалам (наличие ступеньки перед скачком  $C$  при десорбции) и область адсорбции этого инклюзивного катионного комплекса (ее положительная граница  $\sim 0 V$ ) близки к обсужденным выше характери-



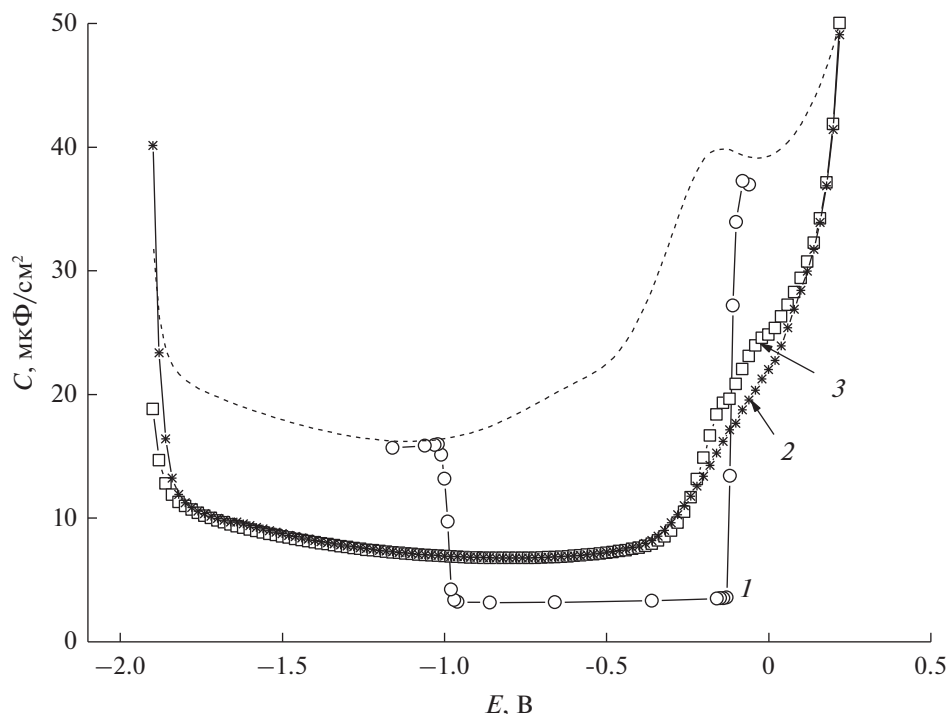
**Рис. 7.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости в растворе  $1 \times 10^{-4}$  М СВ7 в присутствии 0.1 М  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (2),  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  (3), полученные при сканировании потенциала от отрицательных значений к положительным (а) и в противоположном направлении (б) при выдержке рабочего электрода при каждом значении  $E$  в течение времени  $t = 30$  с.

стикам для наиболее прочного из изученных комплексов  $\text{Na}^+ \cdot \text{СВ6}$ .

Отдельный интерес представляет изучение электрохимического поведения электроактивных супрамолекулярных катионных комплексов и выявление влияния их адсорбции на процесс переноса электрона (ЕТ). В [16] для ряда супрамолекулярных комплексов производных ферроцена с СВ7 было установлено, что электровосстановле-

ние (ЭВ) этих соединений на электроде из стеклогуглера происходит без разрушения комплекса, путем прямого переноса электрона к электроактивной частице, локализованной внутри кукурбитурильного каркаса. В плане выявления роли адсорбционных процессов особый интерес представляют полученные на ртутном электроде данные, поскольку на твердых электродах адсорбция  $\text{СВn}_5$  протекает чрезвычайно медленно



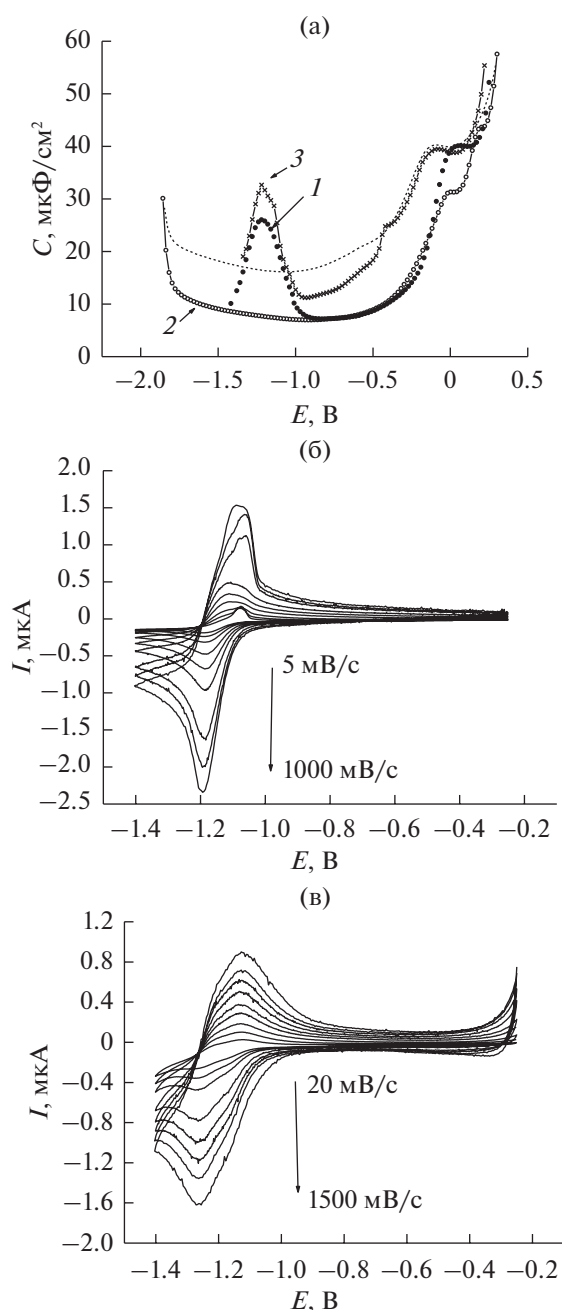


**Рис. 8.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии AdOH (1), CB7 (2), CB7 + AdOH (3) в концентрации  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  для  $t = 20 \text{ с}$ .

[17]. В [18] проводилось комплексное исследование с использованием модельного ртутного и стеклоуглеродного электродов электрохимических свойств комплексов катионов кобальтоцения и ферроцения с CB7 ( $\text{Coc}^+ \subset \text{CB7}$  и  $\text{Fc}^+ \subset \text{CB7}$ ), значения  $K$  для которых  $5.71 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$  [19] и  $7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$  [18] соответственно. В [18] установлено, что для  $\text{Fc}^+ \subset \text{CB7}$  процессы адсорбции и электровосстановления на ртутном электроде начинаются одновременно при потенциале, отвечающем положительной границе области адсорбции этого комплекса. Это не позволяет выявить роль адсорбции, поскольку все доставляемые к поверхности электрода частицы участвуют в электрохимической реакции без предварительного формирования слоя адсорбата.

На рис. 9 приведены  $C, E$ -зависимости и циклические вольтамперограммы (ЦВА) для раствора  $10^{-4} \text{ M SocPF}_6 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  и для этого раствора в присутствии  $10^{-4} \text{ M CB7}$ . Как следует из данных рис. 9а, в случае системы, содержащей комплекс  $\text{Soc}^+ \subset \text{CB7}$ , имеет место предшествующее электродному процессу формирование из этих частиц адсорбционного слоя с предельным заполнением в интервале  $0.2 \dots -0.8 \text{ В}$  (кривая 1). Значительно более низкая адсорбируемость и в более узком интервале потенциалов наблюдается для катиона  $\text{Soc}^+$ , что связано с отсутствием эффективного экранирования его заряда каркасом

кавитанда (кривая 3). При дальнейшем смещении потенциала к отрицательным значениям начинается рост емкости, связанный с началом ЭВ этого катиона с образованием нейтрального комплекса кобальтоцена с CB7, и при  $E = -1.2 \text{ В}$  наблюдается соответствующий этому процессу пик псевдоемкости. Как видно, в отсутствие CB7 (рис. 9б) токи существенно выше и наблюдается небольшое искажение анодного пика, вероятно связанное с воздействием нерастворимого кобальтоцена. Для реакции  $\text{Soc}^+ \subset \text{CB7} + e \leftrightarrow \text{Soc} \subset \text{CB7}$  (рис. 9в), оба участника которой растворимы, этот эффект отсутствует. В отсутствие CB7 значения разности потенциалов катодного и анодного пиков  $\Delta E^p = 87 \text{ мВ}$ , в присутствии CB7  $\Delta E^p$  значительно возрастает ( $139 \text{ мВ}$ ), оставаясь практически неизменным во всем исследованном интервале скоростей развертки потенциала  $v$ , что отвечает снижению скорости реакции ЭВ комплекса  $\text{Soc}^+ \subset \text{CB7}$ . При комплексообразовании также происходит сдвиг  $E_{1/2}$  в катодную сторону ( $-80 \text{ мВ}$ ), что свидетельствует о падении прочности комплекса при переходе из катионной в нейтральную форму. Было показано, что в отсутствие CB7 зависимость тока катодного пика  $I_k^p$  от  $v^{1/2}$  для ЭВ катиона  $\text{Soc}^+$  хорошо описывается уравнением Рэндлса–Шевчика для контролируемого диффузией процесса переноса электрона. Анализ данных по ЭВ супрамолекулярного катиона



**Рис. 9.** Экспериментальные  $C, E$ -зависимости Hg-электрода в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (а) в присутствии  $10^{-4} \text{ M}$  комплексов  $\text{CoC}^+ + \text{CB7}$  (1),  $\text{Fc} + \text{CB7}$  (2), и  $10^{-4} \text{ M CoC}^+$  (3). ЦВА в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии:  $10^{-4} \text{ M CoC}^+$  (б) и  $10^{-4} \text{ M}$  комплекса  $\text{CoC}^+ + \text{CB7}$  (в); скорости сканирования:  $5\text{--}1000 \text{ мВ/с}$  (б) и  $20\text{--}1500 \text{ мВ/с}$  (в).

$\text{CoC}^+ + \text{CB7}$  показал, что эти экспериментальные данные не могут быть описаны в предположении о диффузионном контроле электронного переноса, но хорошо описываются уравнением Рэндлса–Шевчика для замедленного переноса электрона в предположении, что коэффициент пере-

носа заряда  $\alpha = 0.5$ . Поскольку в реакции ЭВ комплекса  $\text{CoC}^+ + \text{CB7}$  участвуют адсорбированные частицы, была предпринята попытка использовать уравнения, предложенные в работе Лавирона для случая необратимого протекания реакций ЭВ адсорбированных частиц [20], что также позволило удовлетворительно описать данные по ЭВ этого супрамолекулярного катиона. Таким образом, инкапсулирование разряжающейся частицы в каркас кавитанда приводит к существенному изменению механизма реакции. В [20] предполагается, что подобный эффект роста энергетического барьера для переноса электрона в присутствии адсорбционного слоя реагента на поверхности электрода может быть обусловлен влиянием сил межмолекулярного взаимодействия в этом слое.

Для ряда изученных систем массивы экспериментальных данных были обработаны [6–10] с использованием созданного в работах Б.Б. Дамаскина и сотр. регрессионного метода, с целью получения количественных характеристик формирующихся двумерных структур — их адсорбционных параметров (потенциал максимальной адсорбции  $\phi_m$ ; логарифм константы адсорбционного равновесия  $\ln B_m$ ; параметр межмолекулярного взаимодействия  $a_m$ ; емкость  $C_m$  при  $\theta = 1$ ; параметр  $A = RT\Gamma_m$ , где  $\Gamma_m$  — поверхностная концентрация органического вещества при  $\theta = 1$ ) [21].

Вследствие выявленного резкого различия адсорбционных явлений для областей I и II эти расчеты проводились отдельно для этих участков. Установлено, что значение предельной адсорбции для области I примерно в 2 раза выше, чем для области II. Это свидетельствует о формировании при отрицательных зарядах поверхности бислойной структуры из супрамолекулярных катионов. Подобные структуры были обнаружены на золоте в [17] для системы  $\text{CB7} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (в отсутствие сульфата натрия этот эффект не наблюдался). Подобная структура может быть сформирована за счет одновременного связывания катионом натрия двух молекул кавитанда, одна из которых находится на поверхности электрода, а другая ориентирована в сторону раствора. Полученные значения адсорбционного сдвига потенциала противоположны по знаку для областей I и II: положительное значение этого параметра для области I свидетельствует об адсорбции катиона, противоположная по знаку величина этого сдвига для области II определяется ориентацией частиц адсорбата карбонильными группами к поверхности электрода. Для области I характерны высокие положительные значения аттракционной постоянной в изотерме Фрумкина, приближающиеся в ряде случаев к критическому значению  $a = 2$ . Показано, что рассчитанные с использованием полу-

ченных значений  $C, E$ -зависимости удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных к настоящему времени данных по электрохимическим свойствам супрамолекулярных катионных комплексов кавитандов ряда кукурбитурилов выявляет многообразие наблюдаемых для этих систем явлений. Варьирование состава раствора и изменение потенциала электрода позволяют изменять условия формирования адсорбционных слоев, что влияет на их структуру и свойства. Общим свойством изучаемых супрамолекулярных комплексов является способность адсорбироваться в очень широком интервале потенциалов, на разных участках которого могут формироваться слои адсорбата различного строения: в области отрицательных потенциалов – это бислойные структуры из катионных комплексов, при смещении в положительную область потенциалов – смешанные адсорбционные слои из супрамолекулярных комплексов и молекул кавитанда. При очень низких концентрациях кавитанда в растворе (малые значения общей его концентрации или высокие концентрации неорганического электролита) исчезают условия для формирования смешанного адсорбционного слоя, и на электроде образуется только слой адсорбата из частиц катионного комплекса, адсорбционное поведение которого напоминает наблюдаемое при двумерной конденсации органических соединений на электродах. Поскольку общая картина адсорбционных явлений в этих системах зависит от концентрации свободных частиц кавитанда в растворе, то есть от прочности супрамолекулярных комплексов, сравнительный анализ данных для комплексов различных катионов дает возможность качественно оценивать этот параметр. Наличие в полости кавитанда нейтральной органической молекулы не препятствует одновременному комплексообразованию с неорганическим катионом, в случае инклюзивного комплекса с органическим катионом подобный процесс не происходит. Формирование адсорбционного слоя из частиц электроактивного супрамолекулярного комплекса, предшествующее его электровосстановлению, приводит к изменению скорости и механизма электродной реакции.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, НИР № АААА-А21-121011590088-4.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Behrend, R., Meyer, E., and Rusche, F., Über Condensationsproducte aus Glicoluril und Formaldehyd, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1905, Bd. 339, S. 1.
- Freeman, A., Mock, W.L., and Shih, N.Y., Cucurbituril, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, no. 24, p. 7367.
- Masson, E., Ling, X., Joseph, R., Kyeremeh-Mensah, L., and Lu, X., Cucurbituril Chemistry: a tale of supramolecular success, *RSC Advances*, 2012, vol. 2, p. 1213.
- Khaleel, I., Assaf, Kh.I., and Nau, W.M., Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, p. 394.
- Герасько, О.А., Коваленко, Е.А., Федин, В.П. Макроциклические кавитанды кукурбит[ $n$ ]урилы: перспективы применения в биохимии, медицине и нанотехнологиях. *Ученые химии*. 2016. Т.85. С.795. [Gerasko, O.A., Kovalenko, E.A., and Fedin, V.P., Macroscopic cavitands cucurbit[ $n$ ]urils: perspectives of application in biochemistry, medicine and nanotechnologies, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, p. 795.]
- Stenina, E.V. and Sviridova, L.N., Characteristics of the cucurbit[5]uril adsorption layer on the electrode/solution interface, *Mendeleev. Commun.*, 2015, vol. 25, p. 59.
- Stenina, E.V., Sviridova, L.N., and Ivanov, D.A., Adsorption of cucurbit[6]uril on the electrode/solution interface, *Mendeleev. Commun.*, 2016, vol. 26, p. 410.
- Стенина, Е.В., Свиридова, Л.Н., Петров, Н.Х. Адсорбционные явления в системах, содержащих макроциклический кавитанд кукурбит[7]урил. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 114. [Stenina, E.V., Sviridova, L.N., and Petrov, N.Kh., Adsorption Phenomena in the Systems Containing Macrocyclic Cavitand Cucurbit [7]uril, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 103.]
- Stenina, E.V., Sviridova, L.N., and Petrov, N.Kh., Properties of cucurbit[8]uril adsorption layer on the electrode/solution interface, *Mendeleev. Commun.*, 2018, vol.28, p. 281.
- Stenina, E.V. and Sviridova, L.N., Adsorption phenomena in systems containing complexes of cucurbit[7]uril with organic compounds, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 833, p. 47.
- Frumkin, A.N. and Damaskin, B.B., Adsorption of organic compounds, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bocris, J. and Conway, B., Eds., London: Butterworths, 1964, vol. 3, p. 149. [Фрумкин, А.Н., Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах. В кн: *Современные аспекты электрохимии*, под. ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя, пер. с англ., М.: Мир, 1967, с. 170.]
- Lu, X. and Masson, A.E., Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles with Cucurbit[ $n$ ]urils ( $n = 5-8$ ) and Cucurbituril-Based Pseudorotaxanes in Aqueous Medium, *Langmuir*, 2011, vol. 27, no. 6, p. 3051.
- Moghaddam, S., Yang, Ch., Rekharsky, M., Ho Ko, Y., Inoue, Y., Kim, K., and Gilson, M.K., New Ultrahigh

- Affinity Host-Guest Complexes of Cucurbit[7]uril with Bicyclo[2.2.2]octane and Adamantane Guests: Thermodynamic Analysis and Evaluation of M2 Affinity Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 3570.
14. Lu, Cui, Suresh, Gadde, Wei, Li, and Kaifer, A.E., Electrochemistry of the Inclusion Complexes Formed Between the Cucurbit[7]uril Host and Several Cationic and Neutral Ferrocene Derivatives, *Langmuir*, 2009, vol. 25, p. 13763.
  15. Petrov, N.Kh., Ivanov, D.A., Golubkov, D.V., Gromov, S.P., and Alfimov, M.V., The effect of cucurbit[7]uril on photophysical properties of aqueous solution of 3,30-diethylthiacarbocyanine iodide dye, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, vol. 480, p. 96.
  16. Ong, W. and Kaifer, A.E., Unusual Electrochemical Properties of the Inclusion Complexes of Ferrocenium and Cobaltocenium with Cucurbit[7]uril, *Organometallics*, 2003, vol. 22, p. 4181.
  17. Freitag, M. and Gallopini, E., Cucurbituril Complexes of Viologens Bound to TiO<sub>2</sub> Films, *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 8262.
  18. Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Krivenko, A.G., Kochergin, V.K., and Manzhos, R.A., Electrochemistry of the inclusion complexes of metallocene derivatives with cucurbit[7]uril on glassy carbon and mercury electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 901. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115746>
  19. Sobransingh, D. and Kaifer, A.E., New Dendrimers Containing a Single Cobaltocenium Unit Covalently Attached to the Apical Position of Newkome Dendrons: Electrochemistry and Guest Binding Interactions with Cucurbit[7]uril, *Langmuir*, 2006, vol. 22, no. 25, p. 10540.
  20. Laviron, E., Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 52, p. 355.
  21. Дамаскин, Б.Б., Сафонов, В.А., Батурина, О.А. Статистический метод определения адсорбционных параметров простых органических соединений из неравновесных кривых дифференциальной емкости. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. С. 117. [Damaschin, B.B., Safonov, V.A., and Baturina, O.A., Statistical Method of Determining Adsorption Parameters for Simple Organic Compounds from Nonequilibrium Differential Capacitance Curves, *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, p. 105.]

УДК 544.6.018.42-16

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ © 2022 г. И. В. Алябышева<sup>a, \*</sup>, Н. А. Кочетова<sup>a</sup>, Е. С. Матвеев<sup>a</sup>, Д. В. Корона<sup>a</sup>,  
Н. Г. Молчанова<sup>b</sup>, И. Е. Анимица<sup>a</sup><sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: I.V.Alyabysheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

В настоящей работе твердофазным методом получен сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , впервые изучены его термические и транспортные свойства при варьировании температуры и состава газовой фазы (парциального давления паров воды и кислорода). Установлена возможность диссоциативного внедрения воды в структуру сложного оксида, приводящая к образованию протонных дефектов и формированию протонного переноса в области средних температур (500–700°C). Проведена дифференциация проводимости на составляющие, доказано, что общая электропроводность фазы в атмосфере осушенного воздуха имеет преимущественно дырочный характер с небольшим вкладом кислородно-ионного переноса. В атмосфере влажного воздуха вклад и величина ионной проводимости возрастают из-за появления протонного переноса.

**Ключевые слова:** сложный оксид, кислородно-ионная проводимость, протонная проводимость, метод ЭДС, ионные числа переноса

**DOI:** 10.31857/S0424857022110032

## ВВЕДЕНИЕ

Научный интерес к сложным оксидам, проявляющим протонный перенос в средней области температур 500–700°C, в настоящее время остается высоким и подкрепляется общим трендом исследований, направленных на снижение рабочих температур твердооксидных топливных элементов [1, 2].

Среди сложных оксидов состава  $\text{A}_2^+\text{B}_2^+\text{O}_5$  широко известен кислородно-ионный и протонный проводник индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , характеризующийся некомплектной по кислородной подрешетке перовскитоподобной структурой с упорядоченным расположением кислородных вакансий – тип браунмиллерита [3–5]. Наличие структурных вакансий  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{V}_\text{O})_1$ , т.е. присутствие в В-подрешетке, помимо октаэдров  $[\text{InO}_6]$ , полиэдров с пониженным координационным числом  $[\text{InO}_4]$ , обуславливает возможность взаимодействия сложного оксида с парами воды, приводящего к достраиванию полиэдров с пониженным координационным числом до октаэдров. Появление протонных дефектов в структуре определяет интересные электрические свойства данной фазы – преимущественно протонную проводимость в

области средних температур во влажной атмосфере [6–9].

Одним из путей улучшения электрических свойств индата бария является введение изovalентного заместителя в In-подрешетку [9, 10]. Ранее нами были исследованы твердые растворы состава  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ . Установлено, что при замещении позиций  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  стабилизируется тетрагональная симметрия структуры со статистическим расположением кислородных вакансий и общая проводимость возрастает на порядок величины. Область гомогенности твердых растворов ограничена составом с  $x = 0.2$  [11]. Однако в литературе также описано индивидуальное соединение, содержащее в В-подрешетке катионы  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в соотношении 1 : 1,  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , электрические свойства которого детально не изучены, а данные о структуре противоречивы.

Соединение  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  можно отнести к группе изоформульных оксидных фаз состава  $\text{Ba}_2\text{VB}'\text{O}_5$ , где В и В' трехзарядные катионы одинаковой, либо разной природы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) [12–18]. В зависимости от размеров и энергетических характеристик В-катионов, фазы  $\text{Ba}_2\text{VB}'\text{O}_5$  могут описываться различными типами перовскитоподобных структур. Данные сложные оксиды в разной степени способны к

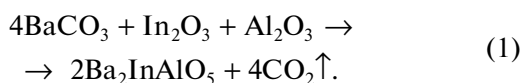
внедрению молекул воды из газовой фазы и появлению протонной проводимости. Самой высокой величиной проводимости и наиболее высокой степенью гидратации (до 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу вещества) обладают фазы, где в позиции В-катиона находятся  $\text{In}^{3+}$  или  $\text{Sc}^{3+}$  [3, 7, 12, 13].

Сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  описан в работах [17, 18], но информация о его структуре противоречива. В работе [18] была получена фаза  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  с гексагональной симметрией: пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 5.780(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.624(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Данную структуру в полиэдрическом виде можно представить как сеть конденсированных линейных групп  $[\text{Al}_2\text{O}_7]$  и октаэдров  $[\text{InO}_6]$ . В работе [17] приводятся данные о кубической симметрии фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ : пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 4.157(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , то есть сложный оксид описывается структурой одинарного перовскита с вакансиями в кислородной подрешетке, где часть полиэдров  $[\text{VO}_n]$  имеет координационное число меньше 6. Можно предположить, что причина различия наблюдаемых структур состоит в выборе метода синтеза. Так, авторы [18] выращивали  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в виде монокристаллов, верхняя температура синтеза составляла  $1050^\circ\text{C}$ . Транспортные свойства вещества не исследовались. В работе [17] получали поликристаллический порошок  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  керамическим методом в одну стадию при  $1100^\circ\text{C}$  с верхней температурой спекания керамики  $1400^\circ\text{C}$ . В работе [17] была измерена общая электропроводность  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в узком температурном интервале  $1000\text{--}650^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха без контроля влажности, тип проводимости не определялся.

В настоящей работе проведены исследования фазового состава, термических и транспортных свойств сложного оксида  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , полученного твердофазным методом синтеза. Транспортные свойства изучены при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  получали твердофазным методом из исходных веществ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ос. ч.) по уравнению реакции:



Синтез осуществляли при ступенчатом повышении температуры от  $800$  до  $1200^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  и изотермическими выдержками  $24$  ч; между стадиями отжига проводили перетирацию порошка в среде этилового спирта в агатовой ступке в течение  $1$  ч.

Съемку дифрактограмм осуществляли при комнатной температуре на порошковом рентге-

новском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале углов  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и с экспозицией  $1$  с. Обработку и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием бесструктурной модели Ле Бэйла при помощи программного пакета Fullprof Suite.

Соотношение элементов в образце определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Морфология спеченного керамического образца была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Sigma VP (Carl Zeiss, Германия). Условия съемки:  $15$  кВ, рабочее расстояние  $10$  мм. Изображения поверхности образца были получены в отраженных электронах.

Термогравиметрический анализ был проведен в режиме охлаждения на термовесах Pyris 1 TGA (PerkinElmer, США). Измерения проводили в интервале температур от  $700$  до  $25^\circ\text{C}$ , в потоке сухого и влажного азота (скорость подачи газа  $100$  мл/мин), после предварительной высокотемпературной выдержки образца в течение  $30$  мин; скорость охлаждения составляла  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Сухую атмосферу задавали потоком азота ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-5}$  атм); влажную атмосферу устанавливали, пропуская поток азота через насыщенный раствор бромида калия ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$  атм).

Для измерений электрических свойств порошок исследуемого вещества компактировали методом холодного изостатического прессования в таблетки диаметром  $7$  мм и толщиной  $1\text{--}2$  мм; для эксперимента по измерению чисел переноса методом ЭДС прессовали таблетки большего размера: диаметр  $15$  мм, толщина  $2$  мм, что было обусловлено размерами измерительной ячейки. Спекание таблеток проводили при  $1270^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч. Относительная плотность керамики, определенная как отношение геометрической плотности образца к его рентгеновской плотности, составила  $\sim 90\%$ . На предварительно отшлифованные торцевые поверхности спеченных образцов наносили платиновую пасту, вжигание Pt-электродов проводили при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение  $1$  ч.

Измерение электропроводности выполняли в двухконтактной ячейке методом импедансной спектроскопии с использованием измерителя импеданса Elins Z-1000P (ООО "Элинс", Россия) при частоте  $50$  Гц— $1$  МГц, в интервале температур  $200\text{--}900^\circ\text{C}$ , в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды. Съемку спектров импеданса проводили через каждые  $20^\circ\text{C}$ ; для обработки полученных годографов использовали про-

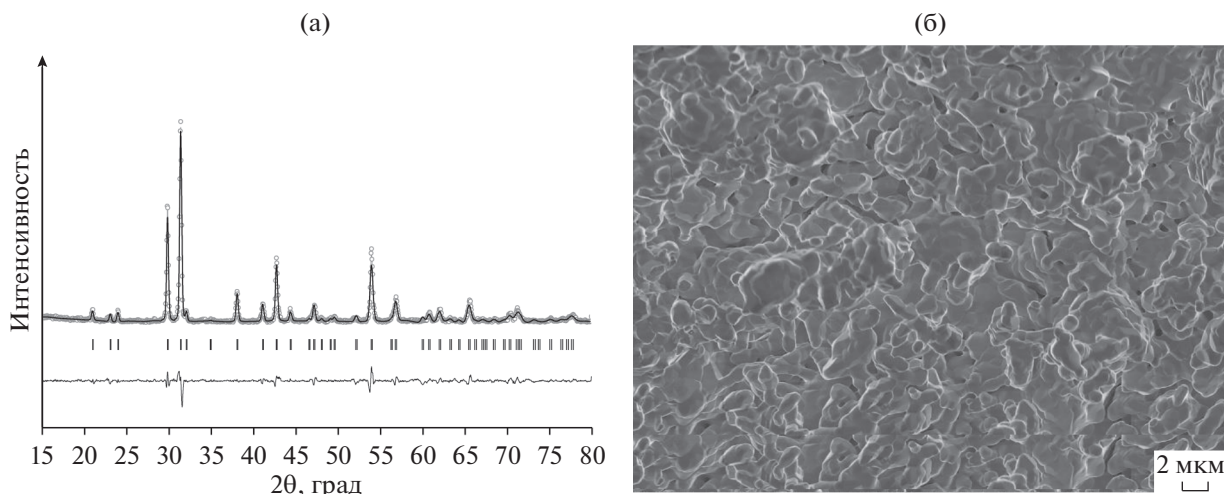


Рис. 1. Рентгенограмма образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> (а); СЭМ-изображение поверхности скола керамики Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> (б).

грамму ZView 2. В области температур выше 450°C рассчитанные из годографов значения сопротивления образца хорошо совпадали со значениями сопротивления, измеренными на частоте 1 кГц.

Измерение электропроводности от парциального давления кислорода проводили в интервале значений  $pO_2 = 10^{-17}$ –0.21 атм при температурах  $T = 600$ – $900^\circ\text{C}$  на частоте 1 кГц. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из оксида циркония ZrO<sub>2</sub>, допированного 10 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура насоса поддерживалась автономной печью и составляла 900°C. Регулирование и задание  $pO_2$  осуществляли регулятором Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

Для электрических измерений сухую атмосферу задавали непрерывным продуванием потока воздуха через аскарит (для очищения воздуха от CO<sub>2</sub>), CaCl<sub>2</sub>, цеолиты (для предварительного снижения  $pH_2O$ ) и пентаоксид фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (для снижения  $pH_2O$  до значения  $3 \times 10^{-5}$  атм). Для установления влажной атмосферы поток воздуха изначально пропускали через последовательно соединенные склянки Дрекселя с 30%-ным раствором NaOH (для очищения воздуха от CO<sub>2</sub>) и насыщенным раствором бромида калия KBr (для задания  $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм).

Определение суммарных ионных и протонных чисел переноса проводили в интервале температур 600–850°C во влажной атмосфере методом ЭДС на концентрационной ячейке с разделенными газовыми пространствами, где в качестве электролита использовали исследуемое вещество. Основы метода изложены в работах [19–21]. Измерения суммарного значения ионных чисел переноса, включающих числа переноса ионов

кислорода и протонных носителей, проводили в условиях градиента парциального давления кислорода ( $pO_2$ ), который задавали воздухом ( $pO_2' = 0.21$  атм) и кислородом ( $pO_2'' = 1$  атм); в данном эксперименте парциальное давление паров воды поддерживалось постоянным с обеих сторон ячейки:  $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм (влажные условия). Кажущиеся протонные числа переноса, в общем случае отражающие суммарный перенос всех возможных миграционных форм протонсодержащих частиц (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) [20], определяли из измерений в условиях градиента  $pH_2O$  на электродах ячейки, при постоянном значении  $pO_2 = 0.21$  атм (воздух). Градиент  $pH_2O$  задавался пропусканием потока воздуха, предварительно очищенного от CO<sub>2</sub>, через насыщенный раствор KBr ( $pH_2O' = 2 \times 10^{-2}$  атм) и насыщенный раствор LiCl ( $pH_2O'' = 5 \times 10^{-3}$  атм). Для контроля влажности атмосферы использовали датчик НН-4000 (Honeywell, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура и микроструктура

На рис. 1а представлена рентгенограмма полученного образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub>. Структура описывается тетрагональной симметрией: пр. гр. *P4/mmm*,  $a = 4.238(5)$  Å,  $c = 7.768(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Полученный результат не согласуется с литературными данными, где структура Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> описана либо как гексагональная – исследования проведены на монокристаллах [18], либо как кубическая – исследован поликристаллический образец [17]. Наблюдаемое несоответствие, в том числе с работой [17], где использовался сходный метод синтеза поликристаллического образца, может быть связано с использованием различных режи-

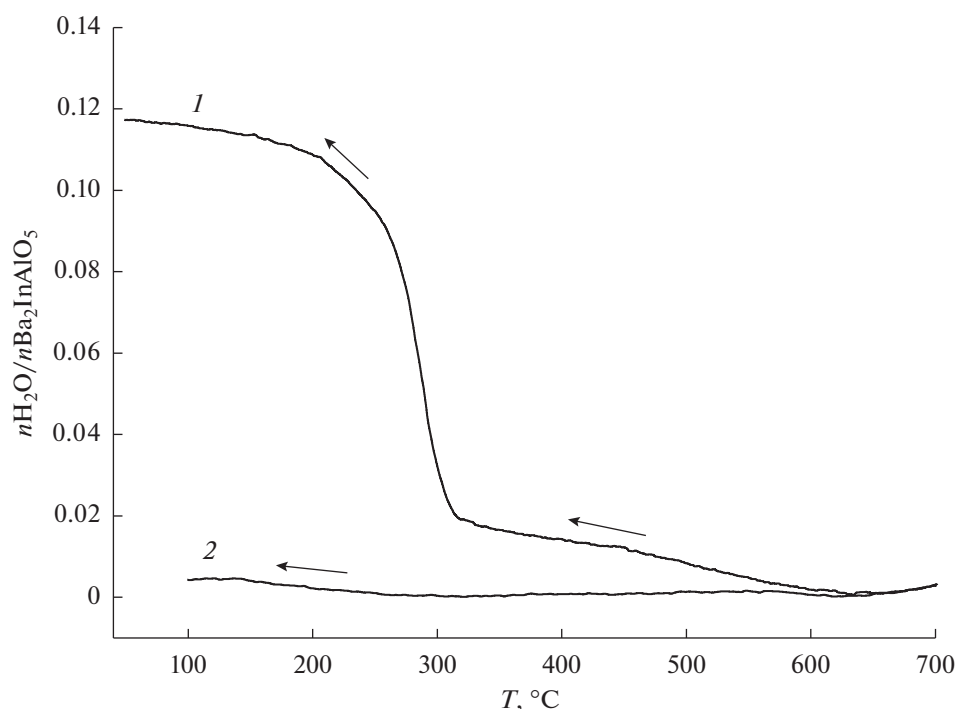
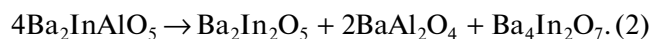


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , полученные в режиме охлаждения в атмосферах влажного (1) и сухого (2) азота.

мов термообработки. Напомним, что в работе [17] синтез проводили в одну стадию при обработке на высокой температуре  $1100^\circ\text{C}$ . В настоящей работе образец был получен твердофазным методом при стадийном повышении температуры, начиная с  $800^\circ\text{C}$ , что обеспечивает более полное связывание компонентов шихты и сохранение заданной стехиометрии, в частности предотвращает потерю индия из-за высокой сублимации оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  при температурах выше  $800^\circ\text{C}$  [22]. Элементный состав полученного образца был дополнительно подтвержден, мольное соотношение металлических элементов составило  $\text{Ba} : \text{In} : \text{Al} = 2 : 0.97 : 1.04$ , что хорошо согласуется с заданной стехиометрией:  $2 : 1 : 1$ .

На рис. 16 приведено СЭМ-изображение скола керамики  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  после обработки при  $1270^\circ\text{C}$ . Образец однофазен, характеризуется однородной морфологией, содержит сглаженные круглые небольшие зерна размером  $\sim 1$  мкм и образованные ими агломераты.

При попытках обрабатывать керамику на температуре  $1400^\circ\text{C}$ , как это описано в работе [17], было установлено, что происходит разложение образца. На рентгенограмме фиксируется появление пиков, относящихся к фазам  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Уравнение разложения  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  можно записать в следующем виде:



### Процесс гидратации

По данным термогравиметрии, при охлаждении во влажном азоте в температурном интервале  $600\text{--}100^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение массы образца, в то время как в сухом азоте значительного изменения массы не происходит, что позволяет предполагать диссоциативное внедрение молекул воды в структуру сложного оксида в атмосфере с высоким  $p\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2). Максимальное количество внедряемой воды невелико и составляет 0.12 моль на формульную единицу  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ .

Внедрение молекул воды в структуру сложных оксидов связано с заполнением вакансий кислорода [3]. Однако даже при наличии кислородных вакансий взаимодействие с парами воды может быть затруднено из-за размерных или энергетических факторов. Так, в работе [10] показано, что для твердых растворов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при замещении части ионов  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  степень гидратации снижается, поскольку тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$ , в отличие от  $[\text{InO}_4]$ , не достраиваются до октаэдров из-за различия в координационных тенденциях  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , поэтому часть вакансий кислорода остается недоступной для внедрения воды. Описанная тенденция может объяснять невысокую степень гидратации фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ .

Для исключения структурных изменений при гидратации фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  был проведен рентгенофазовый анализ осушенного и полностью гид-



**Таблица 1.** Сравнение значений общей электропроводности фаз Ba<sub>2</sub>V'B''O<sub>5</sub> (V', V'' – трехзарядные катионы) в атмосферах сухого и влажного воздуха

| Формула                                        | Симметрия структуры | σ (сух. атм.), Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup><br>(500°С) | σ (вл. атм.), Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup><br>(500°С)             | Источник         |
|------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ромбическая         | ~2 × 10 <sup>-6*</sup>                                      | ~6 × 10 <sup>-5*</sup>                                                 | [7]              |
|                                                |                     | 8.45 × 10 <sup>-6</sup>                                     | 1.92 × 10 <sup>-5</sup>                                                | [8]              |
|                                                |                     | 3.6 × 10 <sup>-5</sup>                                      | 2.9 × 10 <sup>-5</sup><br>(при pO <sub>2</sub> = 10 <sup>-6</sup> атм) | [9]<br>[5]       |
| Ba <sub>2</sub> InGaO <sub>5</sub>             | Ромбическая         | 4 × 10 <sup>-7</sup>                                        | 5 × 10 <sup>-7</sup>                                                   | [16]             |
| Ba <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Тетрагональная      | 1 × 10 <sup>-4</sup>                                        | 2.5 × 10 <sup>-4</sup>                                                 | [12]             |
|                                                |                     | 2 × 10 <sup>-4</sup>                                        | 2.13 × 10 <sup>-4</sup>                                                | [13]             |
| Ba <sub>2</sub> ScInO <sub>5</sub>             | Моноклинная         | 6 × 10 <sup>-5</sup>                                        | 7.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | [12]             |
| Ba <sub>2</sub> YGaO <sub>5</sub>              | Моноклинная         | 1 × 10 <sup>-6</sup>                                        | 7.5 × 10 <sup>-6</sup>                                                 | [12]             |
| Ba <sub>2</sub> HoGaO <sub>5</sub>             | Моноклинная         | 7.5 × 10 <sup>-6</sup>                                      | 5 × 10 <sup>-5</sup>                                                   | [12]             |
| Ba <sub>2</sub> InAlO <sub>5</sub>             | Кубическая          |                                                             | ~8 × 10 <sup>-6*</sup>                                                 | [17]             |
| Ba <sub>2</sub> InAlO <sub>5</sub>             | Тетрагональная      | 3.4 × 10 <sup>-6</sup>                                      | 6.7 × 10 <sup>-6</sup>                                                 | Настоящая работа |

\* Экстраполяция на температуру 500°С из данных работ [7] и [17] для Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> соответственно. В работах [5, 9, 17] не проводился контроль влажности атмосферы.

ратированного образцов. Полученные рентгенограммы были полностью идентичны.

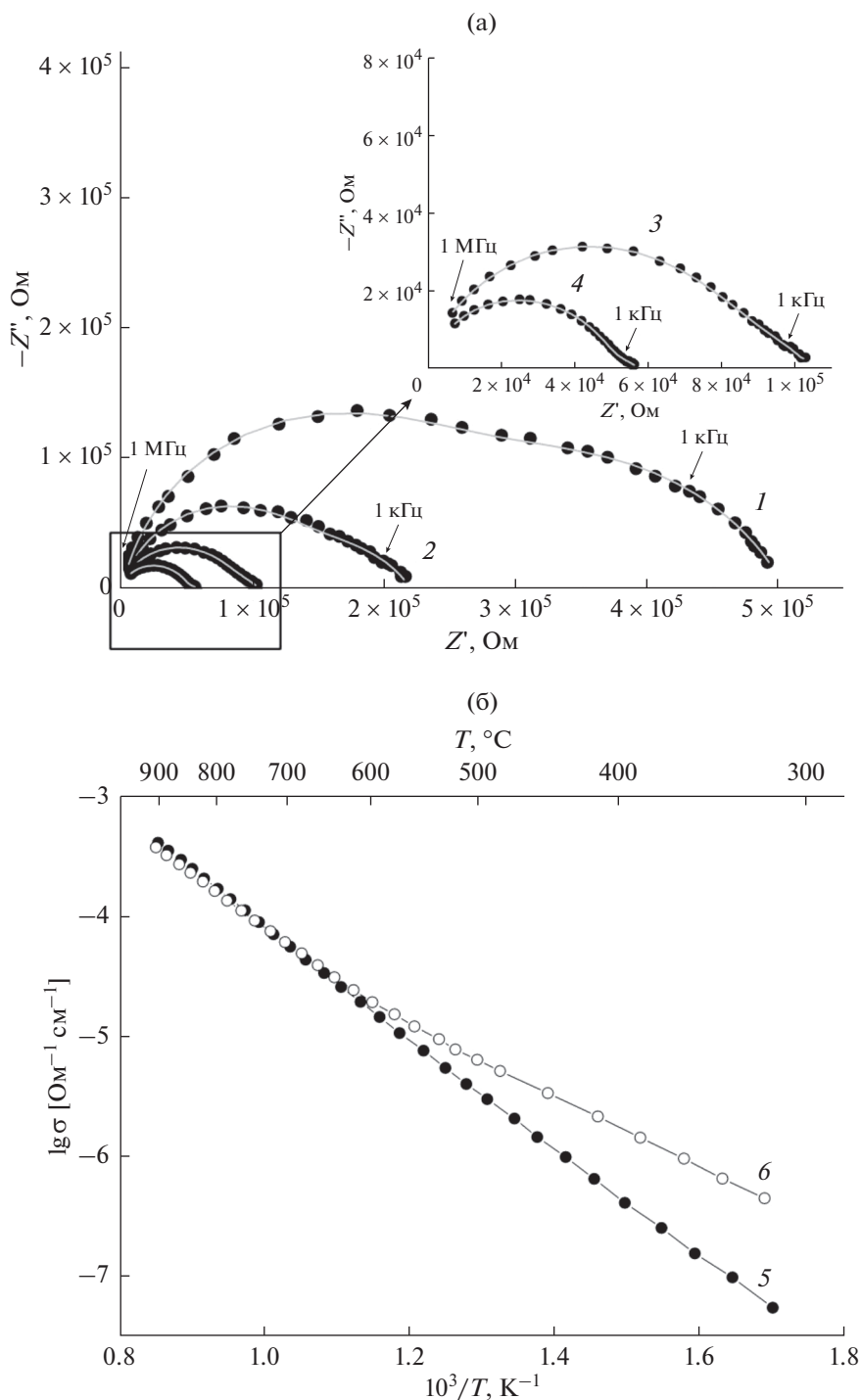
### Электрические свойства

Принимая во внимание возможность внедрения воды в структуру сложного оксида Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub>, измерения электрических свойств были проведены в атмосферах сухого и влажного воздуха. На рис. 3 представлены температурные зависимости общей электропроводности и типичный вид годографов импеданса в эволюции от температуры на примере сухой атмосферы. При температурах ниже 450°С годографы представляли собой две перекрывающиеся полуокружности (см. рис. 3а), которые были отнесены к вкладам объема образца и границ зерен. При температурах выше 450°С в низкочастотной области спектра импеданса появлялся третий вклад – полуокружность, относящаяся к электродному процессу. За сопротивление образца принимали суммарное сопротивление объема и границ зерен, поскольку разделить вклады, выделив объемную составляющую, для всего исследуемого интервала температур не удалось. Полученные значения сопротивления использовали для расчета электропроводности.

Исследуемая фаза обладает невысокими значениями проводимости, при 500°С электропроводность в сухой атмосфере составляет 3.4 × 10<sup>-6</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Во влажной атмосфере ниже 650°С проводимость Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> заметно возрастает, а кажущаяся энер-

гия активации уменьшается с 0.79 до 0.58 эВ (для температурного участка 500–300°С), что косвенно свидетельствует о появлении вклада протонных носителей в общую электропроводность. Сравнительные данные по значениям общей электропроводности для фаз Ba<sub>2</sub>V'B''O<sub>5</sub> (V', V'' – трехзарядные катионы) в сухой и влажной атмосферах приведены в табл. 1. Видно, что фазы Ba<sub>2</sub>V'B''O<sub>5</sub> обладают значениями проводимости в пределах 10<sup>-4</sup>–10<sup>-7</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, в зависимости от природы катионов в В-позициях. Во влажной атмосфере для всех рассмотренных сложных оксидов наблюдается рост проводимости, что связано с внедрением воды и появлением вклада протонного переноса.

Для установления типа носителей были проведены измерения общей электропроводности Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах (см. рис. 4). В области высоких pO<sub>2</sub> наблюдается положительный наклон зависимости, тангенс угла наклона составляет ~1/4, что свидетельствует о вкладе дырочных носителей, в области средних pO<sub>2</sub> – электролитическое плато, соответствующее ионной проводимости. Во влажной атмосфере происходит увеличение общей проводимости в области средних pO<sub>2</sub> и расширение электролитической области (наблюдаемый наклон в высоких pO<sub>2</sub> сглаживается), что связано с ростом ионной составляющей проводимости. Можно предполагать, что ионная составляющая в сухих условиях обусловлена пре-

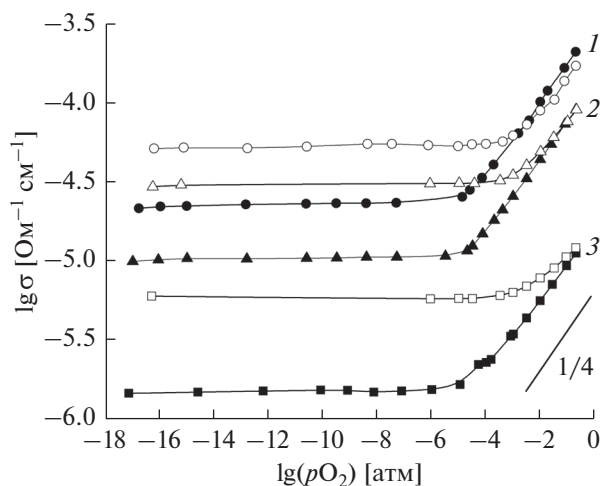


**Рис. 3.** Эволюция годографов импеданса образца  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в сухой атмосфере (а) при 415 (1), 455 (2), 490 (3), 530°C (4); температурные зависимости общей электропроводности образца в сухой (5) и влажной (6) атмосферах, полученные из данных годографов импеданса (б).

имущественно переносом ионов кислорода. Таким образом, сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  на воздухе характеризуется смешанной ионно-дырочной проводимостью с преобладанием электронного ( $p$ -типа) переноса. Во влажной атмосфере ионный вклад значительно возрастает, что можно связать

с появлением подвижных протонных носителей и протонного вклада проводимости.

Суммарные ионные и кажущиеся протонные числа переноса во влажной атмосфере были определены методом ЭДС в ограниченном интервале температур 600–850°C, полученные зависи-



**Рис. 4.** Зависимости общей электропроводности образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> от парциального давления кислорода в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах при 900 (1), 800 (2) и 600°C (3).

мости представлены на рис. 5а. Можно видеть, что значения суммарных ионных чисел переноса при понижении температуры возрастают в интервале от 0.15 до 0.50. Вклад протонного переноса в общий ионный перенос также возрастает от 0.08 до 0.35.

На основе данных метода ЭДС была проведена дифференциация проводимости во влажной атмосфере на парциальные вклады (см. рис. 5б).

Парциальные проводимости  $\sigma_i$  рассчитывали, как произведение соответствующих чисел переноса  $t_i$  и общей проводимости образца в атмосфере влажного воздуха  $\sigma$  по следующей формуле:

$$\sigma_i = t_i \sigma, \quad (3)$$

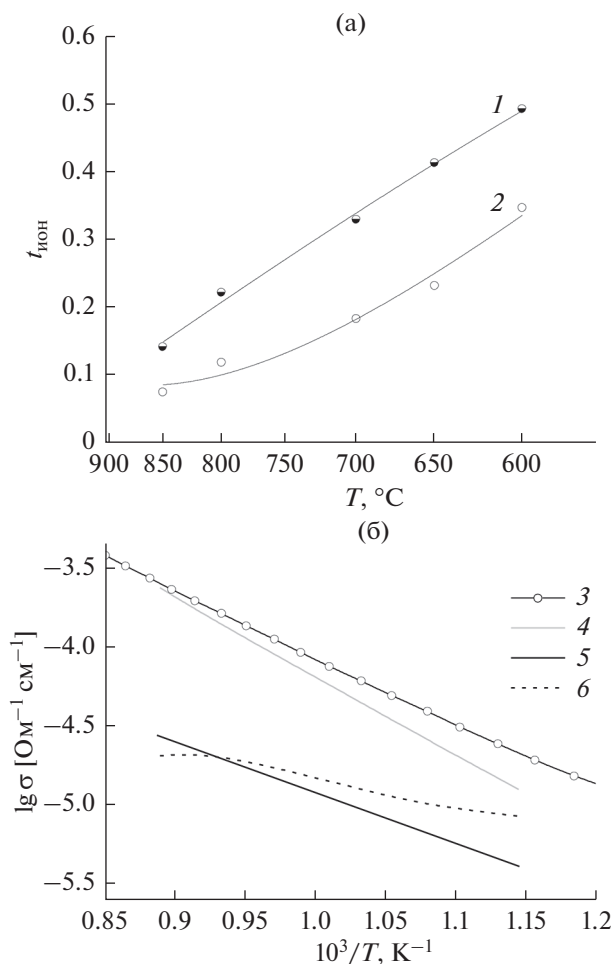
где  $i$  – это тип носителя: суммарные ионные носители (ион); ионы кислорода (O<sup>2-</sup>); протонные носители (H<sup>+</sup>); носители дырочного типа (h).

Методом ЭДС во влажной атмосфере были измерены суммарные ионные  $t_{\text{ион}}$  и кажущиеся протонные  $t_{\text{H}^+}$  числа переноса. Расчет чисел переноса ионов кислорода  $t_{\text{O}^{2-}}$  и дырочных носителей  $t_{\text{h}}$  производили по следующим формулам:

$$t_{\text{O}^{2-}} = t_{\text{ион}} - t_{\text{H}^+}, \quad (4)$$

$$t_{\text{h}} = 1 - t_{\text{ион}}. \quad (5)$$

Результаты расчетов парциальных проводимостей во влажной атмосфере представлены на рис. 5б. В интервале температур 600–850°C образец Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> проявляет преимущественно дырочный характер переноса с небольшим вкладом ионной проводимости, что согласуется с данными анализа зависимости проводимости от pO<sub>2</sub>. При 600°C вклады дырочной и ионной проводи-



**Рис. 5.** Температурная зависимость чисел переноса для образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub>, измеренных методом ЭДС в атмосфере влажного воздуха: 1 – суммарные ионные, 2 – кажущиеся протонные числа переноса (а); температурные зависимости парциальных проводимостей образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> для влажной атмосферы: 3 – общая электропроводность во влажной атмосфере, 4 – дырочная, 5 – кислородно-ионная, 6 – протонная составляющие (б).

мости становятся сопоставимы, со снижением температуры суммарная ионная проводимость будет доминировать. Для протонной проводимости была оценена кажущаяся энергия активации, которая составила:  $E_{\text{акт}}(\text{H}^+) = 0.34$  эВ. Можно предполагать перенос протонов посредством прыжкового механизма Гроттуса, описанного для высокотемпературных протонных проводников [23], хотя энергия активации несколько занижена относительно типичного значения, равного 0.5 эВ. Занижение  $E_{\text{акт}}(\text{H}^+)$  может объясняться тем, что в изученном температурном диапазоне происходит резкий рост концентрации протонных дефектов в структуре оксида (см. рис. 3б), что частично компенсирует снижение проводимости при уменьшении температуры.

Основываясь на представленных данных, можно заключить, что в сухой атмосфере сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  является преимущественно дырочным проводником, а во влажной атмосфере в области температур ниже  $600^\circ\text{C}$  доминирующими становятся ионные носители при значимом вкладе протонного переноса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе твердофазным методом синтезирован сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ . Установлено, что его структура имеет тетрагональную симметрию, пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $4.238(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.768(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . При нагревании на  $1400^\circ\text{C}$  данная фаза разрушается с образованием фаз:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Доказана возможность внедрения воды в структуру  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , максимальная степень гидратации составляет 0.12 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу. Установлено, что значения общей электропроводности невысоки, в области средних температур во влажной атмосфере по сравнению с сухой проводимость возрастает: при  $500^\circ\text{C}$   $\sigma = 3.4 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (сухая атмосфера),  $\sigma = 6.7 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (влажная атмосфера). Общая проводимость фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  имеет смешанный характер с существенным преобладанием электронного переноса дырочного типа в сухой атмосфере. Во влажной атмосфере ниже  $600^\circ\text{C}$  ионная проводимость начинает преобладать за счет появления вклада протонных носителей.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке госзадания АААА-А20-120061990010-7.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain, Sh., Abdalla, A.M., Jamaina, S.N.B., Zaini, J., and Azad, A.K., A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2017, vol. 79, p. 750.
- Shen, M., Ai, F., Ma, H., Xu, H., and Zhang, Y., Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials, *iScience*, 2021, vol. 24, no. 103464.
- Fisher, C.A.J. and Islam, M.S., Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 355.
- Speakman, S.A., Richardson, J.W., Mitchell, B.J., and Mixture, S.T., In situ diffraction study of  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, p. 247.
- Goodenough, J.B., Ruiz-Diaz, J.E., and Zhen, Y.S., Oxide-ion conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$  ( $M = \text{Ce, Hf, or Zr}$ ), *Solid State Ionics*, 1990, vol. 44, p. 21.
- Mazzei, L., Piccinelli, F., Bettinelli, M., Parker, S.F., and Karlsson, M., The effect of cation substitution on the local coordination of protons in  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_6\text{H}_2$  ( $M = \text{In, Ga, Sc and Y}$ ), *Solid State Ionics*, 2021, vol. 365, no. 115624.
- Zhang, G.B. and Smyth, D.M., Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity –  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1995, vol. 82, p. 161.
- Kochetova, N., Alyabysheva, I., and Animitsa I., Composite proton-conducting electrolytes in the  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$  system, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 306, p. 118.
- Yao, T., Uchimoto, Y., Kinuhata, M., Inagaki, T., and Yoshida, H., Crystal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 189.
- Спесивцева, И.В., Кочетова, Н.А., Горбунова, Е.М., Анимица, И.Е. Твердые растворы  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ : эволюция структуры и процессы гидратации. *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 10. С. 1816. [Spesivtseva, I.V., Kochetova, N.A., Gorbunova, E.M., and Animitsa, I.E., Solid solutions of  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ : structural evolution and hydration processes, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011. vol. 85, no. 10, p. 1689.]
- Кочетова, Н.А., Спесивцева, И.В., Анимица, И.Е. Электрические свойства твердых растворов  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ . *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 194. [Kochetova, N.A., Spesivtseva, I.V., and Animitsa, I.E., Electrical properties of  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$  solid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 176.]
- Анимица, И.Е., Кочетова, Н.А., Шайхлисламова, А.Р. Электрические свойства и термogravиметрия браунмиллеритов на основе оксидов бария. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 743. [Animitsa, I.E., Kochetova, N.A., and Shaikhislamova, A.R., Electric and Thermogravimetric Properties of Brownmillerites Based on Barium Oxides, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 708.]
- Omata, T., Fuke, T., and Otsuka-Yao-Matsuo, Sh., Hydration behavior of  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$  with an oxygen-deficient perovskite structure, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2447.
- Müller-Buschbaum, Hk. and Abed, M., Ein Beitrag zur Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_5$ , *J. Alloys Compd.*, 1992, vol. 189, p. 127.
- Didier, C., Claridge, J., and Rosseinsky, M., Crystal structure of brownmillerite  $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$ , *J. Solid State Chem.*, 2014, vol. 218, p. 38.
- Yao, T., Uchimoto, Y., Kinuhata, M., Inagaki, T., and Yoshida, H., Cristal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 189.

17. Yamamura, H., Hamazaki, H., Kakinuma, K., Mori, T., and Haneda, H., Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system  $Ba_2(In,M)_2O_5$  ( $M = Ga, Al$ ), *J. Korean Phys. Soc.*, 1999, vol. 35, p. 200.
18. Müller-Buschbaum, H. and Abed, M.,  $Ba_2InAlO_5$ : Ein weiterer Strukturtyp bei Oxometallaten der Formel  $A_2M_2O_5$ , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1990, Bd. 591, Nr. 1, S. 174.
19. Горелов, В.П., Балакирева, В.Б. Протонный и дырочный перенос в  $Yb_2O_3$  с добавкой  $CaO$ . *Известия АН СССР. Неорган. материалы*. 1990. Т. 26. № 1. С. 102. [Gorelov, V.P. and Balakireva, V.B., Proton and hole transfer in  $Yb_2O_3$  with  $CaO$  addition, *Izvestia Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie Materialy* (in Russian), 1990, vol. 26(1), p. 102.]
20. Norby, T., EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 1586.
21. Iwahara, H., Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 52, p. 99.
22. Казенас, Е.К., Цветков, Ю.В. *Испарение оксидов*, М: Наука, 1997. 543 с. [Kazenas, E.K. and Tsvetkov, Y.V., *Evaporation of oxides* (in Russian), М.: Nauka, 1997. 543 p.]
23. Kreuer, K.-D., Fuchs, A., and Maier, J.H.D., Isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 77, p. 157.

УДК 544.653

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕДИАТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВНУТРИ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

© 2022 г. М. А. Воротынцева<sup>а</sup>, \*, П. А. Задер<sup>а</sup>, \*\*<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: mivo2010@yandex.com

\*\*e-mail: paul.zadyor@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2022 г.

После доработки 19.05.2022 г.

Принята к публикации 03.06.2022 г.

Восстановление хлоратов щелочных или щелочноземельных металлов до их хлоридов представляет большой интерес в качестве процесса на положительном электроде проточной редокс-батареи ввиду очень больших теоретических оценок его удельного заряда на единицу массы или объема раствора благодаря высоким растворимостям реагента и продукта, а также переносу 6 электронов на один хлорат-анион. Для такого использования этого окислителя необходимо преодолеть фундаментальную трудность — неэлектроактивность хлорат-аниона на электродах в нужном интервале потенциалов. Перспективный подход к реализации данного процесса состоит в использовании медиаторного катализа на основе редокс-пары Ох/Red, которая имеет высокий положительный потенциал и достаточно большой ток обмена, а Red-форма которой способна реагировать химически в растворе с хлорат-анионом, восстанавливая его до хлорид-аниона — с регенерацией Ох-формы. Подобный медиаторный цикл может быть реализован в положительной части проточной батареи на основе многократной прокачки раствора из резервуара через разрядное устройство для электрохимического превращения Ох-формы редокс-пары в Red-форму с генерацией электричества, тогда как химическая стадия — реакция хлорат-аниона с Red-формой — происходит внутри резервуара. В данной работе выполнен теоретический анализ функционирования подобной системы при гальваностатическом режиме. Предсказаны зависимости от времени концентраций компонентов системы и потенциала электрода. Обнаружено существование двух различных сценариев эволюции системы в зависимости от соотношения между проходящим током и его критическим значением. Предложены способы установления величин параметров системы — включая величины критического значения тока и константы скорости химической стадии процесса — на основе экспериментальных данных для эволюции потенциала катода и/или концентрации компонента Ох или Red редокс-пары.

**Ключевые слова:** редокс-медиаторный катализ, проточные редокс-батареи, восстановление хлорат-аниона, проточное разрядное устройство, теоретический анализ

**DOI:** 10.31857/S0424857022110111

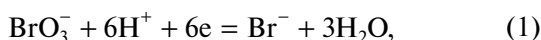
### ВВЕДЕНИЕ

Проточные редокс-батареи позволяют независимым образом варьировать мощность и емкость энергоустановки, а также осуществлять быструю механическую перезарядку путем перезарядки резервуаров хранения энергозапаса. В качестве окислителей для таких систем рассматривались многочисленные реагенты, в частности галогены [1–5], перекись водорода [6–10], перманганат [11–13], хромат [14–16], соли катионов металлов переменной валентности [17–24], а также органические соединения [25–27]. В большинстве случаев восстановителем для вышеперечисленных систем служат металл (например, цинк или литий) или водород, которые имеют, как правило, гораздо более высокую удельную

емкость в расчете на 1 л или 1 кг вещества. Поэтому плотность редокс-заряда, а следовательно, и удельная энергия таких систем в основном лимитируются катодным процессом на положительном электроде источника тока, а именно растворимостью реагирующей редокс-пары и числом переносимых электронов на 1 моль окислителя. Ввиду важности этих параметров для мобильных и транспортных приложений продолжается поиск эффективных катодных полуреакций [28–30].

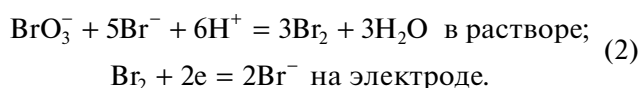
Другим важным параметром при выборе катодной реакции является интенсивность кроссовера ее компонентов в анодное пространство. При использовании кислотных сред и катион-обменных мембран для ее снижения является желательной анионная природа этих компонентов.

По этим причинам большое внимание привлекают системы на основе галогенатов легких металлов [31], обладающие как высокими растворимостями, так и многоэлектронным характером процесса их восстановления до соответствующих галогидных ионов. Наибольшее развитие получила разработка источников тока на основе процесса восстановления бромата:



для которого теоретические оценки катодной редокс-емкости дают очень большие величины: около 780 А-ч/кг раствора [31] или 1400 А-ч/л раствора [32].

Фундаментальной проблемой всех многоэлектронных окислителей в водных растворах [31] является практическое отсутствие реакции их прямого восстановления в нужном для источников тока интервале потенциалов — даже на каталитически модифицированных электродах. Для процесса (1) ее удалось преодолеть благодаря редокс-медиаторному автокатализу (ЕС-механизм [33]) на основе пары  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  [31–33]:



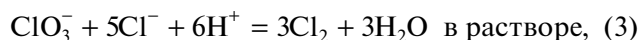
Теоретические представления о прохождении этого процесса в кислых средах [33–36] показали, что благодаря этому механизму бромат-анион может реагировать в растворе около поверхности электрода настолько быстро, что реализуется режим *диффузионного контроля для бромат-аниона*, т.е. скорость процесса лимитируется его *транспортом* из объема раствора (а не каталитического компонента редокс-пары  $\text{Br}_2$ , концентрация которого в объеме раствора может быть очень низкой) внутрь реакционного слоя около поверхности электрода. Эти предсказания теории были позднее подтверждены экспериментальными данными для этого процесса на вращающемся дисковом электроде [37], на микроэлектродах [38] и внутри проточного пористого электрода [39]. Были созданы и источники тока с использованием этого процесса как катодного в сочетании с водородным [39, 40] или цинковым [41] анодом.

Использование хлоратов в качестве окислителя в источниках тока представляется еще более перспективным, поскольку они и продукты их восстановления — хлориды, имеют еще более высокие растворимости и редокс-потенциал [31], а также настолько доступны и дешевы, что регенерация этих реагентов из хлоридов, видимо, менее оправдана, чем замена батареи новой порцией реагента.

Как и в случае броматов, из-за отсутствия редокс-активности хлорат-аниона на электроде процесс их восстановления, видимо, должен про-

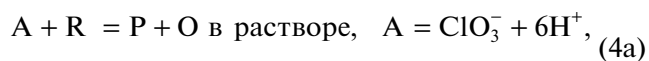
водиться с помощью подходящей медиаторной редокс-пары, которая будет реагировать обратно даже на дешевых немодифицированных электродах и иметь достаточно положительный стандартный потенциал.

По аналогии со случаем броматного процесса очевидным кандидатом выступает пара  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , которая при этом обладает существенно более высоким стандартным потенциалом: 1.396 В с.в.э. [42, 43], что дает надежду на более высокую величину рабочего напряжения источника тока, например водородно-хлоратного. Однако анализ литературных данных показывает, что хлорат-анион является гораздо менее химически активным реагентом, чем бромат-анион. Химическая стадия цикла (2) с использованием пары  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  проходит с очень большой скоростью уже при концентрациях сильной кислоты на уровне 1 М [33], благодаря чему происходит накапливание больших количеств компонентов этой пары *внутри диффузионного слоя* за счет автокаталитического эффекта — с параллельным увеличением проходящего тока. Напротив, экспериментальные данные для аналогичной реакции конпорционирования хлората и хлорида [44]:



показывают, что для нее константа скорости меньше, чем у броматной реакции (2), *на много десятичных порядков по величине*. Ввиду сильной зависимости обеих констант скорости от концентрации добавленной кислоты, т.е. от pH раствора, для ускорения процесса (3) с целью измерить его скорость приходится увеличивать эту концентрацию по крайней мере до 3 М или даже выше [44–49]. Однако даже в этих условиях она остается слишком медленной (даже с учетом автокаталитического характера процесса) для того, чтобы восстановление хлората внутри разрядного устройства проходило в ходе однократного прохождения раствор через него.

Поэтому возникает необходимость исследования *альтернативного* подхода к ускорению процесса восстановления хлората посредством *редокс-медиаторного каталитического цикла*, основанного на участии “посторонней” (т.е., использующей другой редокс-активный химический элемент вместо хлора) редокс-пары  $\text{Ox}/\text{Red}$ , который под названием “ЕС-механизм” активно исследуется для всевозможных экспериментальных электрохимических методов [50–67]:



Принципиальными различиями редокс-медиаторных циклов (4а)–(4б) и (2) являются их следующие черты:

– продукт Р химической стадии (4а) предполагается *инертным* как химически, так и электрохимически, тогда как продуктом аналогичной стадии (2) является  $\text{Br}_2$ , т.е. *компонент каталитически редокс-пары*, который способен реагировать на электроде;

– компоненты редокс-пары R и O (Red и Ox) взаимно превращаются в ходе стадий (4а) и (4б), однако суммарное количество этих двух компонентов *не изменяется*; напротив, при прохождении цикла (2) атомы брома прореагировавшего бромата превращаются в каталитические компоненты  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}^-$ , так что их *суммарное количество возрастает по мере восстановления бромата*, что и приводит к *автокаталитическому* характеру цикла (2) – в отличие от обычного каталитического поведения цикла (4а)–(4б);

– брутто-реакция имеет вид:



т.е. в нее *не входят компоненты редокс-пары*, так что они удовлетворяют фундаментальному определению термина “катализатор”: вещество, которое принимает участие в ходе процесса, но не расходуется и не увеличивается в количестве в результате процесса.

Целью данной работы является теоретический анализ прохождения такого процесса (4а)–(4б) в катодной части источника тока, которая включает резервуар большого объема со смешанным раствором хлората и Ox-компонента редокс-пары (которые будут ниже обозначаться соответственно как компоненты А и Ox), откуда этот раствор прокачивается через разрядное устройство – с прохождением тока через внешнюю цепь за счет электрохимической реакции (4б) с превращением части компонента Ox в Red. После выхода из него раствор изменившегося состава возвращается в резервуар, внутри которого происходит химическая стадия (4а) каталитического цикла, в результате которого регенерируется компонент редокс-пары Ox за счет расходования основного окислителя  $A(\text{ClO}_3^-)$ .

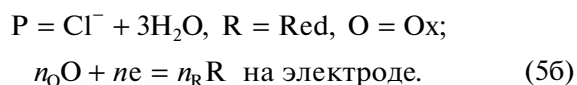
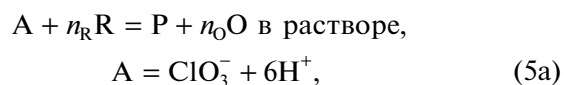
В результате такого анализа будут установлены закономерности проходящего процесса, т.е. эволюция во времени концентраций компонентов раствора А, Ox и Red, а также потенциала катода разрядного устройства в зависимости от задаваемых параметров системы: начальных концентраций компонентов, проходящего тока, интенсивности прокачки раствора через разрядное устройство, константы скорости химической стадии (4а) и др.

## ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ

В резервуаре первоначально ( $t = 0$ ) находится раствор смеси хлората (концентрация  $A^0$ ) и Ox-компонента редокс-пары (4а) (концентрация  $O^0$ ), причем  $O^0$  *много меньше* (на несколько десятичных порядков), чем  $A^0$ . Имеется также кислота, концентрация которой считается постоянной. В последующий период времени ( $t > 0$ ) производится прокачка раствора из резервуара через разрядное устройство, через которое проходит катодный ток  $I$  постоянной интенсивности, связанный с превращением (восстановлением) компонента Ox в компонент Red. Предполагается, что раствор прокачивается с такой скоростью, что за время его пребывания внутри реактора реакция между компонентами раствора  $A(\text{ClO}_3^-)$  и R (Red) практически не происходит из-за ее сравнительно малой скорости (“*медленный редокс-медиаторный катализ*”).

Прошедший через реактор раствор возвращается в резервуар. В результате в нем образуется смешанный раствор с концентрациями компонентов  $A(\text{ClO}_3^-)$ , R (Red) и O (Ox), которые изменяются во времени как из-за реакции пропорционирования между А и R внутри резервуара, так и из-за электрохимической реакции внутри реактора.

Так как среди возможных кандидатов на роль медиаторной редокс-пары имеется и система с *неединичной стехиометрией*  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ , которая *не подчиняется* схеме (4б), будет рассматриваться более общий вариант редокс-медиаторного катализа, который описывается схемой (5а)–(5б):



Очевидно, что для этой схемы сохраняются те же принципиальные черты, что и у схемы (4а)–(4б) – включая ту же брутто-реакцию (4в).

Кинетика этого процесса описывается уравнениями:

$$-dA/dt = dP/dt = v_{\text{chem}}; \\ -(n_R)^{-1}dR/dt = (n_O)^{-1}dO/dt = v_{\text{chem}} - v_{\text{elchem}}. \quad (6а)$$

Предполагается, что скорость химической стадии (5а) – первого порядка по каждому из реагентов А и В, т.е. пропорциональна произведению их мгновенных концентраций  $A(t)$  и  $R(t)$ ,  $k$  – константа скорости этой реакции. Скорость электрохимической стадии прямо связана с проходящим током  $I$ , который, в свою очередь, выражается через разность концентраций Ox-формы на входе в



разрядное устройство  $O(t)$  и на выходе из него  $O'(t)$ :

$$v_{\text{chem}} = kAR, \quad (66)$$

$$v_{\text{elchem}} = I/(nFV) = (O - O')u/(n_0V),$$

где  $V$  – объем раствора,  $u$  – скорость прокачки раствора через пористый электрод реактора (объем в единицу времени). Комбинация соотношений (6а) и (6б) дает систему уравнений для эволюции концентраций во времени:

$$dA/dt = -kAR, \quad (n_R)^{-1} dR/dt = -(n_0)^{-1} dO/dt = (7)$$

$$= -kAR + I/(nFV).$$

Начальные условия имеют вид:

$$A = A^0, \quad O = O^0, \quad R = 0 \text{ при } t = 0. \quad (8)$$

После исключения члена со скоростью химической стадии можно получить соотношения между величинами концентраций в любой момент времени:

$$A(t) - A^0 + It/(nFV) = R(t)/n_R = (9)$$

$$= [O^0 - O(t)]/n_0.$$

С учетом соотношения между начальными концентрациями:  $A^0 \gg O^0$  рассмотрим *начальный* этап эволюции, когда концентрация основного реагента А ( $\text{ClO}_3^-$ ) пока мало изменилась по сравнению с его начальным значением:  $A \cong A^0$ . Тогда получается линейное дифференциальное уравнение для компонента  $R(t)$ :

$$dR/dt \cong -n_R k A^0 R + n_R I/(nFV) \cong (10)$$

$$\cong -n_R k A^0 (R - R^*),$$

где введен параметр

$$R^* = I/(nFV k A^0). \quad (11)$$

Начальное условие для этого уравнения:  $R = 0$  при  $t = 0$ .

Таким образом, приближенное решение имеет вид:

$$R(t) \cong R^* [1 - \exp(-n_R k A^0 t)], \quad (12)$$

т.е.  $R$  возрастает линейно по времени от нулевого начального значения, затем оно приближается к своему квазистационарному значению  $R^*$ .

Отсюда из точных соотношений (9) и (6б) можно найти зависимости  $A(t)$ ,  $O(t)$  и  $O'(t)$ . В частности, имеем для зависимости концентрации  $O$  от времени:

$$O(t) = O^0 - (n_0/n_R) R^* [1 - \exp(-n_R k A^0 t)], \quad (13)$$

т.е. она начинается от  $O^0$  и также приближается, убывая, к своему квазистационарному значению

$$O^* = O^0 - (n_0/n_R) R^*. \quad (14)$$

Концентрация компонента Ох на выходе из разрядного устройства  $O'$  изменяется параллельно с концентрацией  $O(t)$  на входе в него:

$$O'(t) = O(t) - n_0 I/(nFu) = O(t) - n_0 V k A^0 R^*/u,$$

приближаясь после релаксации к величине:

$$O^* = O^0 - (n_0/n_R) R^* [1 + n_R V k A^0 / u] \equiv (15)$$

$$\equiv O^0 - [u(n_R V k A^0)^{-1} + 1] n_0 I/(nFu),$$

которая может быть как *положительной*, так и *отрицательной*.

Ввиду неотрицательности величины концентрации  $O'$  во втором случае эволюция должна закончиться при приближении к нулевому значению этой концентрации:  $O'(t_{\text{fin}}) = 0$  (случай А ниже). Соответственно, в зависимости от величины тока и других параметров системы эволюция происходит совершенно по-разному в зависимости от знака этого предела.

А: режим запределного тока

Он реализуется при условии:

$$R^* > R_{\text{crit}},$$

$$\text{где } R_{\text{crit}} = O^0 (n_R/n_0) [1 + n_R V k A^0 / u]^{-1}, \text{ т.е.}$$

$$I > I_{\text{crit}}, \text{ где } I_{\text{crit}} =$$

$$= nFO^0 (n_0)^{-1} [(n_R V k A^0)^{-1} + u^{-1}]. \quad (16)$$

Тогда внутри периода релаксации имеется момент времени  $t_{\text{fin}}$ , когда концентрация Ох на выходе из разрядного устройства обращается в нуль:  $O'(t_{\text{fin}}) = 0$ . Если разность  $I - I_{\text{crit}}$  *не очень мала*, то этот момент окончания эволюции лежит в области  $t_{\text{fin}} \sim t_{\text{relax}} \sim (n_R k A^0)^{-1}$ . За это время успевает преобразоваться лишь очень малая часть основного реагента А ( $\text{ClO}_3^-$ ).

В: режим допределного тока

$$R^* < R_{\text{crit}}, \text{ т.е. } I < I_{\text{crit}}. \quad (17)$$

Тогда во время быстрой релаксации, т.е. при  $t \sim t_{\text{relax}} = (kA^0)^{-1}$ , концентрации  $R(t)$ ,  $O(t)$  и  $O'(t)$  претерпевают экспоненциальную эволюцию, после которой они приближаются к *положительным значениям*, зависящим от тока  $I$ , причем  $R \rightarrow R^*$ ,  $O \rightarrow O^*$ ,  $O' \rightarrow O'^*$ , определенные формулами (11), (14) и (15).

Заметим, что ограничение выше на величину тока приводит к неравенству:

$$R^* < O^0 (n_R/n_O) \left[ 1 + n_R V k A^0 / u \right]^{-1}, \text{ т.е.} \\ R^* < O^0 (n_R/n_O) \ll A^0. \quad (18)$$

Это означает, что указанная эволюция концентраций  $R(t)$ ,  $O(t)$  и  $O'(t)$  во время периода релаксации  $t_{\text{relax}} \sim (n_R k A^0)^{-1}$  сопровождается прохождением через цепь заряда порядка  $nFVR^*/n_R$ , т.е. меньше, чем начальный заряд Ох-компонента  $nFVO^0/n_O$ , который не может существенно изменить концентрацию основного реагента А ( $\text{ClO}_3^-$ ) из-за ее очень большой величины по сравнению с  $O^0$ , тогда как существенное изменение этой концентрации  $A(t)$  имеет место в течение гораздо большего промежутка времени по сравнению с переходом между компонентами редокс-пары Ох и Red для приближения их концентраций к квазистационарным значениям  $R^*$  и  $O^*$ .

Эта последующая эволюция системы с большим изменением концентрации основного реагента  $A(t)$  требует вывода более точных выражений для концентраций компонентов системы. Такое выражение для концентрации компонента Red дается ниже в виде формулы (31б), которая в размерных переменных имеет вид:

$$R(t) \cong R^* \left[ 1 - \exp(-n_R k A^0 t) \right] (1 - tI/nFVA^0)^{-1}, \quad (19) \\ R^* = I/nFV k A^0,$$

откуда остальные концентрации можно найти с помощью точных соотношений (9) и (6б).

Формула (19) предсказывает два резко различающихся масштаба изменений во времени:

1) период релаксации концентраций  $R(t)$  и  $O(t)$  ( $t \sim t_{\text{relax}} \sim (n_R k A^0)^{-1}$ ) к своим квазистационарным значениям  $R^*$  и  $O^*$ , который уже обсуждался выше, причем ввиду условия (17) концентрация Ох-компонента на выходе из разрядной ячейки  $O'(t)$  остается *положительной*, включая конец периода релаксации;

2) дальнейшая эволюция происходит на гораздо более длительном интервале по времени:

$$t \sim nFVA^0/I, \quad (20)$$

когда происходит постепенное расходование основного реагента А, на что расходуется основная часть проходящего тока  $I$ . Большая продолжительность этого этапа эволюции при допредельном режиме обусловлена большой величиной его начальной концентрации  $A^0$ .

Во время этапа (20) происходит постепенное уменьшение  $A(t)$  по формуле (9):  $A(t) \cong A^0 - It/nFV + R(t)/n_R$ , где последнее слагаемое играет малую роль ввиду ограничения его величины сверху ве-

личиной  $O^0/n_O$ . Одновременно происходит рост  $R(t)$  по формуле (19) за счет уменьшения знаменателя  $1 - tI/nFVA^0$ , что приводит ввиду соотношения (9) к монотонному уменьшению концентраций  $O(t)$ . В результате понижается и концентрация  $O'(t)$  на выходе из разрядного устройства вплоть до момента ее приближения к нулю при  $t = t_{\text{fin}}$ , где концентрации компонентов редокс-пары и реагента А в резервуаре приближаются к значениям:

$$O_{\text{fin}} = O(t_{\text{fin}}) \cong I n_O / n F u, \\ R_{\text{fin}} = R(t_{\text{fin}}) = [O^0 - O_{\text{fin}}] n_R / n_O, \\ A(t_{\text{fin}}) \cong A^0 - I t_{\text{fin}} / n F V + R_{\text{fin}} / n_R. \quad (21a)$$

Из формул (19) и (21a) следует выражение для полного времени эволюции в допредельном режиме в предположении, что оно намного больше времени релаксации:

$$t_{\text{fin}} \cong nFVA^0 I^{-1} [1 - R^*/R_{\text{fin}}], \text{ т.е.} \\ t_{\text{fin}} \cong nFVA^0 I^{-1} \times \\ \times [1 - (n_O I / nFO^0 k n_R A^0 V) (1 - n_O I / nFuO^0)^{-1}], \quad (21б)$$

которое тождественно формуле (33) в безразмерных переменных. При приближении к этому моменту происходит резкий рост катодного потенциала, как и в конце эволюции для “запредельного тока”, см. выше. Таким образом, и в этом случае процесс восстановления основного реагента А останавливается при его неполном превращении, хотя преобразуется значительная его часть, зависящая от величины пропускаемого тока.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

При экспериментальной реализации рассматриваемого процесса можно следить за его эволюцией как измерениями концентрации Ох- или Red-компонентов раствора в резервуаре, так и потенциала  $E$  катода ячейки, в которой проходит превращение Ох- в Red-форму.

Будем предполагать, что электрохимическая стадия процесса (5б) происходит внутри проточного пористого электрода, через который проходит указанный в соотношениях (6б) поток раствора из резервуара с расходом  $u$ , причем для описания его транспорта сквозь электрод и изменения его состава можно использовать принципы подхода работы [34], за исключением иного механизма процесса. А именно, будет считаться, что ввиду малого размера сечения пор (микрометрического масштаба) поперечная диффузия эффективно выравнивает градиенты концентраций внутри каждого сечения поры – несмотря на проходящую электрохимическую реакцию (5б) на стенках пор, а интенсивность

проходящего тока сравнительно невелика, так что можно пренебречь перепадом потенциала поперек течения раствора как внутри электрода, так и внутри порового пространства. Тогда все концентрации внутри электродного пространства зависят только от одной пространственной координаты  $y$  вдоль оси течения раствора. Хотя рассматривается *нестационарный* процесс (поскольку в электрод поступает раствор из резервуара, состав которого изменяется во времени), однако время нахождения каждой частицы раствора внутри электрода очень мало по сравнению с временем изменения концентраций внутри резервуара, ввиду его большого объема. Поэтому распределения концентраций внутри разрядной ячейки можно рассчитывать приближенно на основе *стационарных уравнений* (без временной производной), решение которых зависит от времени только из-за постепенного изменения состава поступающего из резервуара потока раствора. Как уже указывалось при обсуждении схемы (5а), предполагается, что химическая стадия, т.е. реакция между основным окислителем  $A(ClO_3^-)$  и Red компонентом редокс-пары является сравнительно медленной, так что можно пренебречь ее прохождением внутри катода (в отличие от случая броматного процесса, рассмотренного в работе [34]).

В результате этих приближений следует проанализировать эволюцию состава раствора, который переносится конвективно внутри пористого электрода с постоянной скоростью  $U = u/(S_0\epsilon)$  [34] ( $S_0$  – площадь поперечного сечения электрода,  $\epsilon$  – его пористость, т.е. доля его объема, занятого пораами), тогда как на стенках пор происходит электрохимическая стадия (5б) – превращение Ox-компонента в Red-компонент.

Так как данная редокс-пара имеет, согласно схеме (5а), (5б), в общем случае *неединичную стехиометрию*, т.е. коэффициенты  $n_O$  и  $n_R$  могут различаться (например, для пары  $Vr_2/Vr^-$ ), то для скорости электрохимической стадии (5б) неприменимы общие соотношения типа уравнения Батлера–Фольмера. Тем не менее можно получить выражение для потенциала электрода в предположении о том, что эта стадия является достаточно быстрой, чтобы за время прохождения раствора сквозь пористый электрод концентрации компонентов редокс-пары успели стать приближенно равными *их равновесным значениям для потенциала электрода E*, т.е. удовлетворяющим уравнению Нернста

$$(nF/RT)(E - E^{0'}) = n_O \ln O' - n_R \ln R', \quad (22)$$

где  $R'/n_R = (O^0 - O')/n_O$ .

Для стехиометрий 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1 реакции (5б) можно получить аналитические решения для

концентраций  $O'$  и  $R'$  на выходе раствора из электрода как функций его потенциала  $E$ .

Входящую в формулу (22) концентрацию  $O'$  можно выразить через концентрацию этого компонента в резервуаре  $O$  (или через концентрацию  $R$  компонента Red в резервуаре) и проходящий ток  $I$ , используя общие соотношения (6б) и (9):

$$O' = O - n_O I / nFu = O^0 - n_O I / nFu - Rn_O / n_R, \quad (23)$$

$$R' / n_R = I / nFu + R / n_R.$$

Комбинация соотношений (22) и (23) дает зависимость потенциала электрода  $E$  от тока и концентрации компонента  $O$  в резервуаре. Напомним, что при фиксированной величине проходящего тока все концентрации в этих формулах, в частности компонента Red, *зависят от времени*, т.е.  $R(t)$ , вид которой задается формулой (12) внутри периода релаксации или более общей формулой (19) для режима допредельного тока (17), что приводит к изменению потенциала со временем.

### БЕЗРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ. ГРАФИЧЕСКИЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

Ввиду большого числа независимых параметров системы:  $n_R, n_O, n, A^0, O^0, V, u, k$  и  $I$ , целесообразно использовать в графических иллюстрациях безразмерные величины, чтобы резко уменьшить (до 3) число независимых безразмерных параметров:

$$a = A/A^0, \quad o = O/n_O A^0, \quad o' = O'/n_O A^0,$$

$$r = R/n_R A^0, \quad \tau = tu/V,$$

$$o^0 = O^0/n_O A^0 \ll 1, \quad K = n_R k A^0 V / u,$$

$$i = n_O I / nFu O^0 < 1, \quad \text{т.е. } io^0 = I / nFu A^0. \quad (24)$$

Параметр  $o^0$  характеризует отношение начальных концентраций основного реагента  $A$  и Ox-компонента редокс-пары, которое предполагается очень малой величиной. Второй параметр  $K$  представляет отношение характерных времен прокачки всего раствора резервуара через разрядное устройство  $V/u$  и релаксации концентраций компонентов редокс-пары к их квазистационарным значениям  $(n_R k A^0)^{-1}$ , которое может быть и большим, и малым числом по сравнению с 1. Третий параметр  $i$  сравнивает проходящий ток  $I$  с потоком редокс-заряда за счет компонента Ox через разрядную ячейку  $nFu O^0/n_O$ , где второй должен, очевидно, быть больше первого. Дополнительное (более жесткое) ограничение сверху на параметр  $i$  дано ниже.

Система уравнений (7) и начальные условия (8) принимают вид:

$$\begin{aligned} da/d\tau = -Kar, \quad dr/d\tau = -do/d\tau = -Kar + io^0; \\ a = 1, \quad r = 0, \quad o = o^0 \quad \text{при } \tau = 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Соотношения между всеми концентрациями (9), вытекающие из уравнений (25), принимают вид:

$$\begin{aligned} a(\tau) - 1 + io^0\tau = r(\tau) = o^0 - o(\tau); \\ io^0 = o(\tau) - o'(\tau). \end{aligned} \quad (26)$$

Дополнительные условия следуют из неотрицательности концентрации Ох-компонента ( $o'(\tau) > 0$ ) на выходе из разрядной ячейки, в частности:

$$o'(\tau) > 0, \quad o(\tau) > io^0, \quad \text{т.е. } r(\tau) < (1-i)o^0. \quad (27)$$

Из соотношений (25) и (26) можно получить дифференциальное уравнение первого порядка относительно одной из концентраций, например:

$$\begin{aligned} da/d\tau = -Ka(\tau)[a(\tau) - 1 + io^0\tau] \\ \text{или } dr/d\tau = -K[r(\tau) + 1 - io^0\tau]r(\tau) + io^0, \end{aligned} \quad (28)$$

с начальными условиями (25) и ограничением (27) с последующим расчетом остальных концентраций по соотношениям (26).

Полученные выше приближенные аналитические решения можно переписать в безразмерных переменных.

При выполнении ограничений на величины параметров (24) эволюция системы всегда начинается с периода релаксации, где величина  $a(\tau)$  близка к 1. Тогда, согласно формулам (12) и (11), концентрация  $r(\tau)$  растет по закону:

$$r(\tau) \cong r^*[1 - \exp(-K\tau)], \quad \text{где } r^* = io^0/K, \quad (29)$$

а другие концентрации можно найти через соотношения (26). Таким образом, внутри этого интервала времени характерным масштабом изменения концентраций Red и Ох является  $\tau \sim K^{-1}$ .

Основное условие, приводящее к двум принципиально различающимся режимам эволюции приобретает вид:

$$\begin{aligned} \text{А: режим запредельного тока} \\ i > i_{\text{crit}} = K(1 + K)^{-1}, \end{aligned} \quad (30a)$$

$$\begin{aligned} \text{Б: режим критического тока} \\ i = i_{\text{crit}} = K(1 + K)^{-1}, \end{aligned} \quad (30b)$$

$$\begin{aligned} \text{В: режим допредельного тока} \\ i < i_{\text{crit}} = K(1 + K)^{-1}. \end{aligned} \quad (30в)$$

При выполнении условия (30a) для запредельного режима вся эволюция проходит по закону (29), т.е. в интервале относительно малых времен, когда  $\exp(-K\tau)$  еще не успевает стать очень малой, так что ограничение (27) нарушает-

ся еще до выхода  $r(\tau)$  на его стационарное значение  $r^* = io^0/K$ .

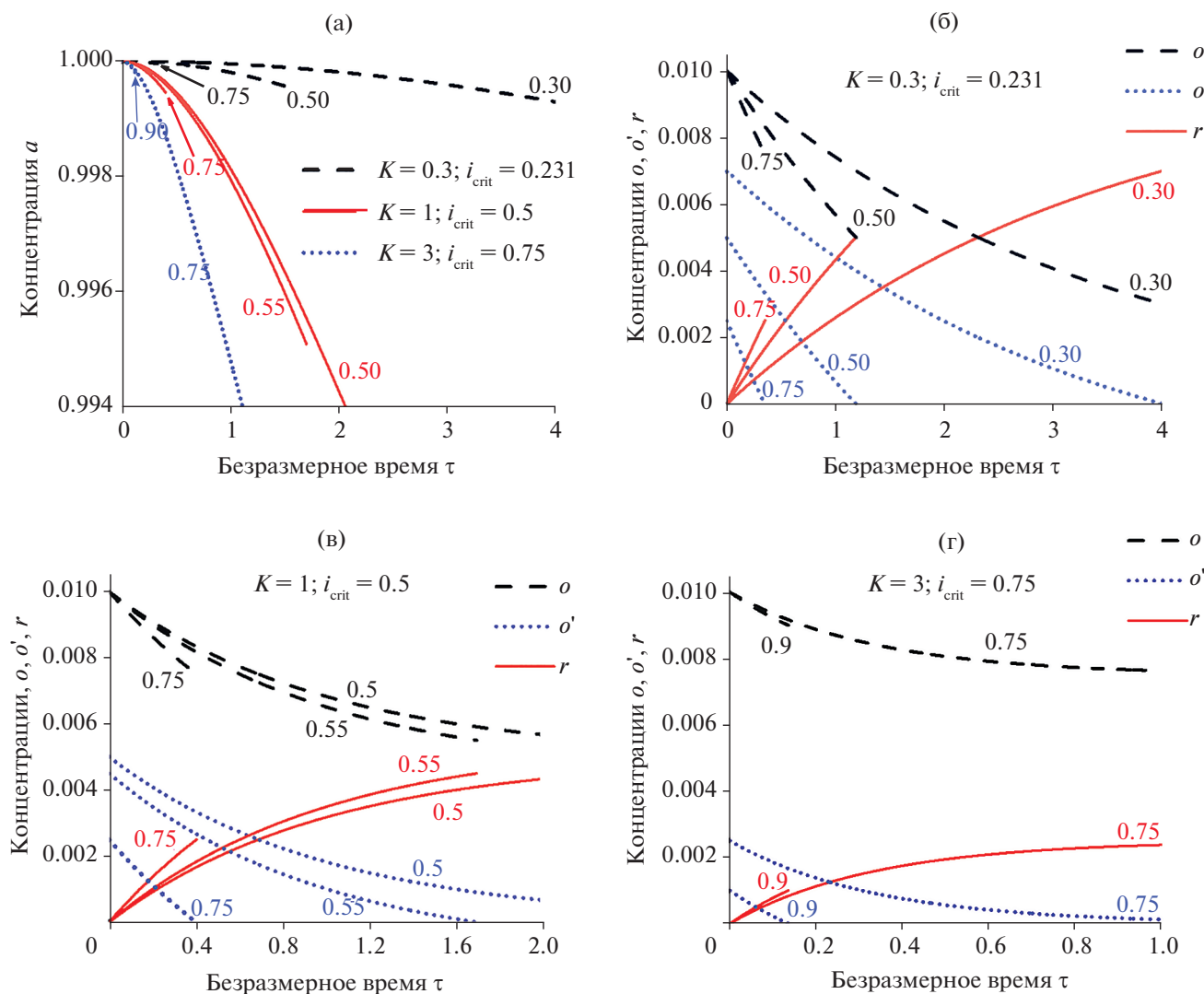
Вид зависимостей концентраций от времени для этого режима показан на рис. 1 для различных значений безразмерных параметров  $K$  (которое определяет, в частности, критическое значение безразмерного тока  $i_{\text{crit}}$  в формуле (30a)) и тока  $i$ .

Рисунок 1a представляет иллюстрации для концентрации основного окислителя А (хлората)  $a = A/A^0$ . Эта концентрация начинается от ее начального значения:  $a = 1$  при начале эволюции, и монотонно убывает с ростом времени по параболическому закону за счет прохождения восстановительного тока через разрядное устройство. Понижение концентрации  $a$  до окончания эволюции усиливается с ростом параметра  $K$ , например, за счет увеличения константы скорости химической стадии  $k$  в формуле (24) – при одном и том же значении  $i$ . Следует, однако, учитывать, что увеличение параметра  $K$  приводит к росту величины критического тока  $i_{\text{crit}}$ , а следовательно, и токов, относящихся к запредельному режиму. В любом случае рисунок 1a наглядно показывает, что практически для всех эволюций при этом режиме (за исключением случаев, когда ток  $i$  очень близок к критическому значению  $i_{\text{crit}}$ ) расходуется лишь очень малая доля основного реагента А, т.е. его концентрация остается близкой к ее начальному значению.

На рис. 1б–1г показаны эволюции безразмерных концентраций компонентов медиаторной редокс-пары Red ( $r$ ) и Ох ( $o$ ) внутри резервуара, а также компонента Ох на выходе из разрядного устройства ( $o'$ ) для тех же значений параметров  $K$  и  $i$ .

Функция  $r(\tau)$  начинается от своего начального значения, равного нулю, и изменяется затем вдоль кривой (29), которая при условии  $K\tau \gg 1$  приближается к стационарному значению  $r^*$ , которое *растет* с увеличением тока  $i$ . Однако на самом деле эволюция прекращается *до приближения к значению  $r^*$*  из-за нарушения условия (27), которое становится все более ограничительным *при увеличении тока  $i$* , из-за чего продолжительность эволюции по времени очень мала для значений тока, равных 0.75 и тем более 0.9 (в пределах 1 для безразмерного времени), но существенно удлиняется при  $i = 0.5$  и, особенно, 0.3.

Так как при всех моментах времени, согласно соотношению (26):  $r(\tau) + o(\tau) = o^0$ , при любых значениях параметров системы кривая  $o(\tau)$  для безразмерной концентрации Ох формы внутри резервуара (рис. 1б–1г) получается из кривой  $r(\tau)$  ее инверсией относительно горизонтальной линии на высоте  $o^0/2 = 0.005$ , т.е. имеет ту же форму, но *монотонно убывает* от своего начального значения, равного  $o^0 = 0.01$ .



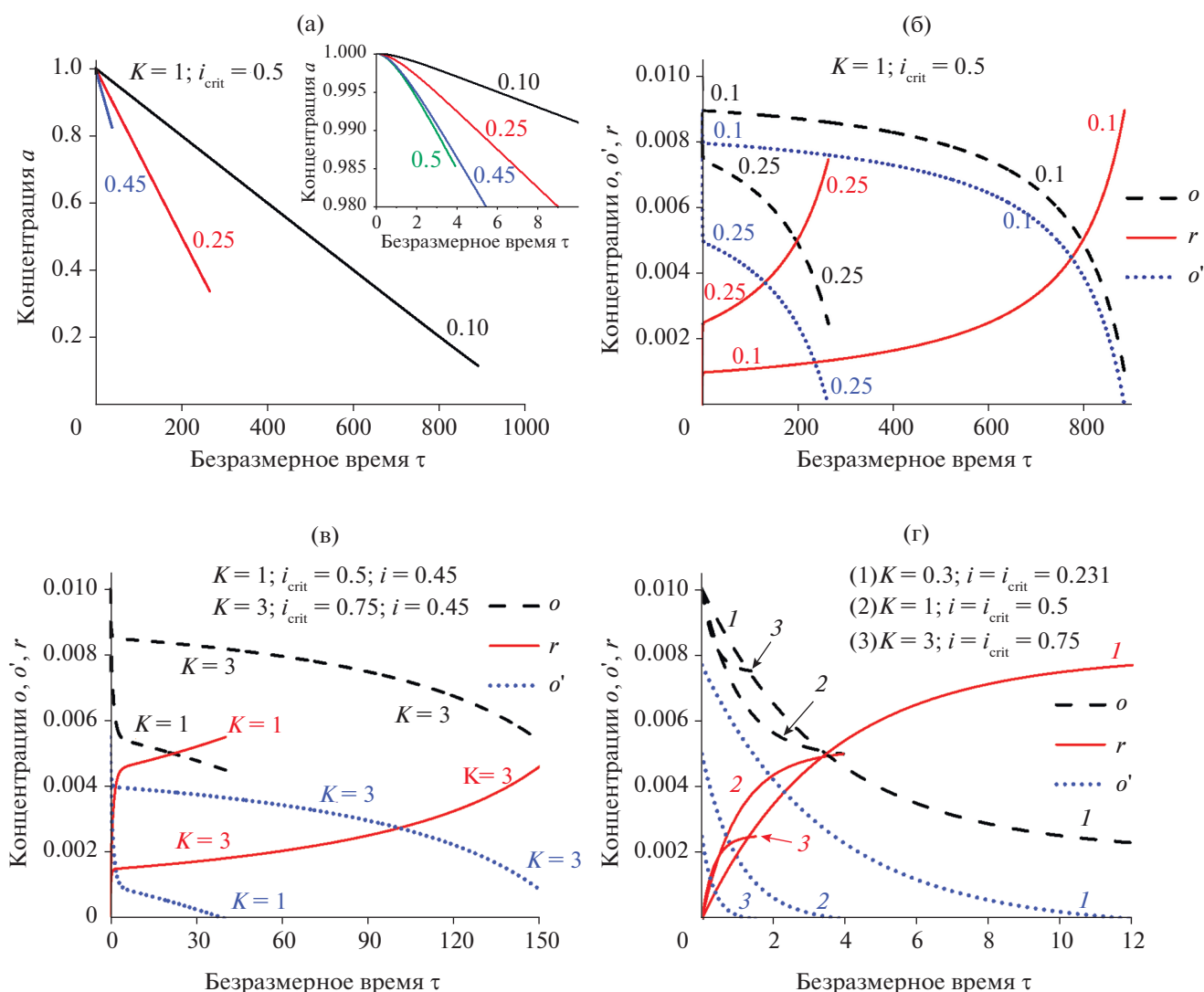
**Рис. 1.** Зависимость концентраций от времени в безразмерных переменных для режима запредельного тока:  $a(\tau)$  (а),  $o(\tau)$ ,  $r(\tau)$  и  $o'(\tau)$  (б, в, г) на основе приближенной формулы (29). Величины параметров:  $o^0 = 0.01$ ;  $K = 0.1$  (а, б), 1 (а, в) или 3 (а, г); величины параметра  $i$  указаны около каждой линии. Эволюция заканчивается при обращении в нуль концентрации  $o'(\tau)$ . Для сравнения приведены также эволюции концентраций для двух критических величин тока, отвечающих условию (30б):  $K = 1$ ,  $i = i_{crit} = 0.5$  (а, в) и  $K = 3$ ,  $i = i_{crit} = 0.75$  (а, г), для интервала времени внутри периода релаксации (дальнейшая эволюция для случая  $K = 1$ ,  $i = i_{crit} = 0.5$  дана на рис. 2а и 2г).

Другое соотношение (26):  $o'(\tau) = o(\tau) - io^0$ , показывает, что безразмерная концентрация Охформы на выходе из разрядной ячейки  $o'(\tau)$  в каждый момент времени меньше, чем  $o(\tau)$ , на постоянную величину, так что ее график получается из графика для  $o(\tau)$  сдвигом вниз на  $io^0$ . Для любого тока  $i$ , удовлетворяющего неравенству (30а), существует момент времени окончания эволюции, когда концентрация  $o'$  обращается в нуль при расчете концентраций на основе формулы (29), т.е. внутри интервала сравнительно малых времен  $\tau$ .

Увеличение параметра  $K$  при фиксированном значении тока  $i$  приводит к уменьшению  $r^*$ , т.е. амплитуды изменения всех трех функций  $o(\tau)$ ,

$r(\tau)$  и  $o'(\tau)$  внутри периода релаксации. В то же время продолжительность эволюции увеличивается.

Для иллюстрации на рис. 1а–1г приведены – помимо концентраций для наборов параметров, отвечающих запредельному режиму (30а) – также результаты для промежуточного критического режима, когда безразмерный ток  $i$  равен своему критическому значению  $i_{crit}$ , а именно, для  $K = 1$ ,  $i = i_{crit} = 0.5$  и  $K = 3$ ,  $i = i_{crit} = 0.75$ . Как видно из рис. 1в и 1г, в этом случае эволюция происходит на основе той же формулы (29), однако кривая  $o'(\tau)$  не обращается в нуль внутри рассматриваемого интервала, а приближается асимптотически



**Рис. 2.** Зависимость концентраций от времени в безразмерных переменных на основе приближенной формулы (31б): (а, б, в) для режима допредельного тока:  $a(\tau)$  (а);  $o(\tau)$ ,  $r(\tau)$  и  $o'(\tau)$  (б, в) при  $i = 0.25$  и  $0.1$  для  $K = 1$  (а, б);  $i = 0.45$  для  $K = 1$  или  $3$  (а, в); (а, г) для критической величины тока (30б):  $K = 0.3, i = i_{crit} = 0.231, K = 1, i = i_{crit} = 0.5, K = 3, i = i_{crit} = 0.75$ . Везде  $o^0 = 0.01$ .

сверху к нулевому значению. Это означает, что приближенная формула (29) не позволяет описать эволюцию системы полностью — как будет видно из более точного анализа ниже на рис. 2г.

Более сложное изменение концентраций имеет место при выполнении условия докритического режима (30в), когда пропускается безразмерный ток  $i$  ниже его критического значения  $i_{crit} = K(1+K)^{-1}$ . Период релаксации, где по-прежнему остается применимой приближенная формула (29), продолжается вплоть до достаточно больших значений безразмерного времени:  $K\tau \gg 1$ , когда концентрации обоих компонентов редокс-пары приближаются к их квазистационарным значениям:  $r(\tau) \cong r^* = io^0/K, o(\tau) \cong o^0 - r^*, o'(\tau) \cong o^0 - r^* -$

$-io^0 = o^0(1 - i/i_{crit})$ , причем эти значения для всех концентраций, включая  $o'$ , положительны.

Скорость изменения этих концентраций после окончания периода релаксации становится очень малой, так что основная часть проходящего через цепь заряда расходуется на восстановление реагента А ( $ClO_3^-$ ). Из-за его большой концентрации  $A^0$  по сравнению с концентрациями компонентов редокс-пары изменение концентрации А происходит на очень большом интервале по сравнению с периодом релаксации (порядка  $K^{-1}$ ).

Для описания этого “интервала больших времен эволюции” можно использовать другое приближенное решение нелинейного уравнения (28)

для концентрации  $r(\tau)$ . Для его вывода пренебрежем слагаемым  $r(\tau)$  в квадратной скобке по сравнению с комбинацией двух других слагаемых  $1 - io^0\tau$ :

$$dr/d\tau \cong -K(1 - io^0\tau)r(\tau) + io^0, \text{ где } r(0) = 0.$$

Ввиду ограничения сверху на величину  $r(\tau)$  неравенством (27) использованное приближение заведомо справедливо при выполнении условия:  $1 - io^0\tau \gg (1 - i)o^0$ . Это приближенное линейное дифференциальное уравнение имеет точное решение:

$$r(\tau) \cong io^0 \int_0^\tau \exp[-(1 - io^0\tau)Kt - 0.5io^0Kt^2] dt.$$

Подынтегральная функция монотонно убывает с ростом  $t$ , т.е. она максимальна при  $t = 0$ . Если  $K\tau$  порядка или меньше 1, то  $0.5io^0Kt^2 < 0.5io^0Kt \ll 1$ , т.е. квадратичным членом в показателе экспоненты можно пренебречь внутри всего интервала интегрирования. Если время намного больше, но множитель  $1 - io^0\tau$  еще не очень мал, то  $K\tau(1 - io^0\tau) \gg 1$ , тогда как при  $t \sim K^{-1}(1 - io^0\tau)^{-1}$  квадратичный член в показателе не превышает  $0.5io^0K^{-1}(1 - io^0\tau)^{-2}$ , т.е. им можно пренебречь при условии:

$$(1 - io^0\tau)^2 \gg io^0K^{-1}. \quad (31a)$$

При выполнении условия (31) и пренебрежении квадратичным членом получается приближенное выражение (32) для  $r(\tau)$ :

$$r(\tau) \cong r^*(1 - io^0\tau)^{-1}[1 - \exp(-K\tau)], \quad (31b)$$

где  $r^* = io^0/K$ ,

а в показателе экспоненты по тем же причинам опущен квадратичный член по  $\tau$ .

Сравнение с выражением (29) показывает, что они различаются только множителем  $(1 - io^0\tau)^{-1}$  в формуле (31b), который отличается от 1 только при большом значении безразмерного времени  $\tau$ , когда уже можно пренебречь членом  $\exp(-K\tau)$ , а концентрация  $a(\tau)$  уже становится заметно меньше 1.

Другие концентрации могут быть затем найдены по формулам:

$$o(\tau) = o^0 - r(\tau), \quad o'(\tau) \cong o(\tau) - io^0, \quad (32)$$

$$a(\tau) = 1 - io^0\tau + r(\tau).$$

Согласно этим формулам, концентрация  $a(\tau)$  монотонно спадает от 1 до величины, близкой к нулю, а концентрация  $r(\tau)$  возрастает до очень больших величин. На самом деле это изменение прерывается – и эволюция заканчивается – в мо-

мент времени  $\tau_{fin}$ , когда начинает нарушаться условие (27), т.е.

$$\tau_{fin} \cong [1 - K^{-1}i(1 - i)^{-1}](io^0)^{-1}, \quad o(\tau_{fin}) \cong io^0,$$

$$r(\tau_{fin}) = o^0 - o(\tau_{fin}) = o^0(1 - i),$$

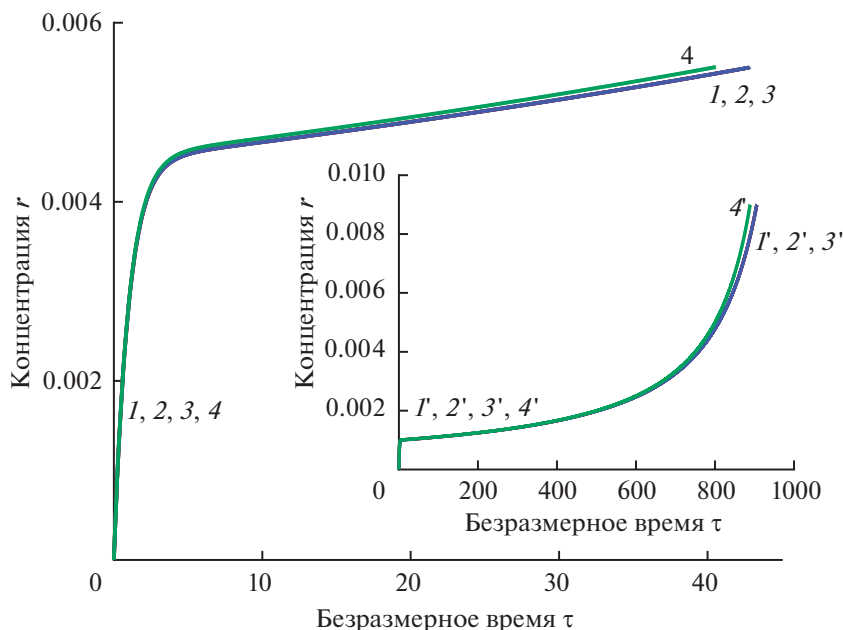
$$a(\tau_{fin}) = 1 - io^0\tau_{fin} + r(\tau_{fin}) \cong K^{-1}i(1 - i)^{-1} < 1, \quad (33)$$

поскольку  $i < i_{crit}$ ,  $a(\tau) \cong 1 - io^0\tau$ .

Рисунки 2а–2в дают иллюстрации поведения концентраций в зависимости от времени на основе формул (31б) и (32) при  $K = 1$  и различных значениях безразмерного тока  $i$ , которые отвечают допредельному режиму:  $i < i_{crit} = 0.5$ , а также при  $K = 3, i = 0.45 < i_{crit} = 0.75$ . Для всех этих функций эволюция начинается с периода релаксации в интервале времен  $\tau \sim K^{-1} = 1$ , в котором происходит быстрый переход значений концентраций  $r(\tau)$ ,  $o(\tau)$  и  $o'(\tau)$  от их начальных значений к квазистационарным. После окончания периода релаксации скорость их изменения резко снижается, и их дальнейшие изменения (рост  $r(\tau)$  и убывание  $o(\tau)$  и  $o'(\tau)$ ) происходят на гораздо большем масштабе. Сначала эти функции меняются по линейному закону (когда величина концентрации основного реагента  $a(\tau)$  остается близкой к своему начальному значению), а потом графики этих функций искривляются в соответствии с гиперболическим законом их изменения (31б) на масштабе  $(io^0)^{-1}$ . Напротив, эволюция  $a(\tau)$  во всем очень продолжительном интервале времени после окончания периода релаксации, внутри которого эта функция изменяется лишь на малую величину – порядка  $o^0$  (вставка на рис. 2а), происходит приблизительно по линейному закону:  $a(\tau) \cong 1 - io^0\tau$  без существенной зависимости от величины  $K$  (рис. 2а). Следует отметить, что, как видно из рис. 2а, эволюция прекращается задолго до приближения функции  $a(\tau)$  к нулю, т.е. значительная часть начального вещества А ( $ClO_3^-$ ) остается непрореагировавшей, причем эта доля уменьшается при понижении пропускаемого тока  $i$ .

Условием применимости приближенных формул (33) является большая продолжительность эволюции  $\tau_{fin}$  по сравнению с длительностью периода релаксации  $K^{-1}$ , т.е.  $K\tau_{fin} \gg 1$ , которое выполняется для допредельного режима (30в), если величина безразмерного тока  $i$  не очень близка к ее критическому значению  $i_{crit} = K(1 + K)^{-1}$ . Например, при  $K = 1$ , когда критическое значение тока равно 0.5, формула (33) дает для времени эволюции  $\tau_{fin}$  величину 889 при  $i = 0.1$ , 267 при  $i = 0.25$ , 40.4 при  $i = 0.45$  – в соответствии с рис. 2а–2в.

Как видно из выражений (31б) и (32), величина параметра  $K$  определяет эволюцию концентраций  $o(\tau)$ ,  $r(\tau)$  и  $o'(\tau)$  как внутри периода релакса-



**Рис. 3.** Сопоставление предсказаний для изменения концентрации  $r(\tau)$  по приближенной формуле (31б) (линии 4) и с помощью численного интегрирования по методу Рунге–Кутты (34) для двух значений шага по времени:  $\Delta\tau = 0.01$  (линии 1) и  $\Delta\tau = 0.1$  (линии 2) или по неявной схеме (35) для шага по времени:  $\Delta\tau = 0.01$  (линии 3). Основной рисунок:  $i = 0.45$ , вставка:  $i = 0.1$ . Остальные параметры:  $o^0 = 0.01$ ,  $K = 1$ .

ции (при  $\tau \sim K^{-1}$ ), так и после его окончания (через величину параметра  $r^*$ ). Зависимость концентраций от величины  $K$  иллюстрирует рис. 2в, где сравниваются случаи  $K = 1$  и  $K = 3$  при  $i = 0.45$ . Видно, что увеличение этого параметра замедляет эволюцию концентраций  $o(\tau)$ ,  $r(\tau)$  и  $o'(\tau)$ . В то же время величины всех этих функций в момент окончания эволюции не зависят от величины  $K$  – в соответствии с общими формулами (33).

Приближенная формула (31б) может быть использована и для проведения расчета эволюции концентраций для *критического режима* (30б), когда ток совпадает со своим критическим значением (рис. 2г). В то же время точность формулы (33) для  $\tau_{\text{fin}}$  недостаточна (она дает  $\tau_{\text{fin}} = 0$ ), и следует исходить из полного выражения (31б), которое дает значение  $\tau_{\text{fin}}$  около 1.75 при  $K = 3$ , около 4 при  $K = 1$  и около 12 при  $K = 0.3$ .

Для анализа точности приближенной формулы (31б) было проведено также *численное* интегрирование уравнения (28) для  $r(\tau)$  с начальным условием (25) и ограничением (27) с использованием стандартного метода Рунге–Кутты 4-го порядка [68]:

$$\begin{aligned} dr/d\tau &= F(\tau, r), \quad F(\tau, r) = \\ &= -K \left[ r(\tau) + 1 - i o^0 \tau \right] r(\tau) + i o^0; \\ r(\tau) &= r_n \quad \text{при} \quad \tau = \tau_n; \end{aligned}$$

$$F^{(1)} = F(\tau_n, r_n), \quad F^{(2)} = F(\tau_n + 0.5\Delta\tau, r_n + 0.5\Delta\tau F^{(1)}),$$

$$F^{(3)} = F(\tau_n + 0.5\Delta\tau, r_n + 0.5\Delta\tau F^{(2)}),$$

$$F^{(4)} = F(\tau_n + \Delta\tau, r_n + \Delta\tau F^{(3)});$$

$$\text{при} \quad \tau = \tau_{n+1} = \tau_n + \Delta\tau$$

$$\begin{aligned} r(\tau) &= r_{n+1} = r_n + \\ &+ \left[ F^{(1)} + 2F^{(2)} + 2F^{(3)} + F^{(4)} \right] \Delta\tau/6, \end{aligned} \quad (34)$$

а также неявной схемы 1-го порядка:

$$r_{n+1} - r_n = 0.5\Delta\tau \left[ F(\tau_n, r_n) + F(\tau_{n+1}, r_{n+1}) \right],$$

решение которого относительно  $r_{n+1}$  в данном случае задается аналитической формулой:

$$\begin{aligned} r_{n+1} &= -0.5b_n + \\ &+ 0.5 \left\{ b_n^2 + 4K^{-1} \left[ (2/\Delta\tau)r_n + F(\tau_n, r_n) + i o^0 \right] \right\}^{1/2}; \\ b_n &= 1 - i o^0 \tau_{n+1} + 2K^{-1}/\Delta\tau. \end{aligned} \quad (35)$$

В течение периода релаксации (при  $K\tau$  меньше или порядка 1) величина концентрации  $a$  близка к 1. Предсказания приближенных формул (29) и (31б) практически совпадают, и их хорошая точность не вызывает сомнений. Поэтому сопоставление с результатами численных расчетов (рис. 3) проводилось для значений тока, отвечающих докритическому режиму, когда величина концен-



трации  $a$  за время эволюции существенно уменьшается по сравнению с 1.

Поэтому на рис. 3 показаны результаты для этого режима при  $K = 1$  и величинах безразмерного тока  $i < 0.5$ , а именно при  $i = 0.45$  на основном рисунке (линии 1, 2, 3 и 4) и при  $i = 0.1$  для вставки (линии 1', 2', 3' и 4'). Помимо линий 4 и 4', найденных на основе приближенной формулы (31б), были проведены расчеты посредством численного интегрирования уравнения (28):

– по стандартному методу Рунге–Кутты 4-го порядка для двух величин шага по времени:  $\Delta\tau = 0.01$  (линии 1 и 1') и  $\Delta\tau = 0.1$  (линии 2 и 2') для проверки, достаточно ли мала выбранная величина шага;

– по неявной схеме 1-го порядка при  $\Delta\tau = 0.01$  (линии 3 и 3').

Все три линии, полученные численным интегрированием, полностью накладываются на рисунке. Анализ их табличных данных показывает, что при всех моментах времени для величин  $r$ , найденных для трех расчетов, *совпадают все первые четыре значащие цифры*. Расчет по неявной схеме при  $\Delta\tau = 0.1$  (не приведен на рис. 3) показывает отличие от трех предыдущих величин  $r$  в *четвертой* значащей цифре. Такая погрешность, конечно, достаточно мала для использования такого шага, например, для сравнения с экспериментальными данными. В то же время можно сделать вывод о том, что неявная схема 1-го порядка дает *меньшую точность* при той же величине шага по времени, чем стандартный метод Рунге–Кутты, т.е. при заданной величине допустимой погрешности вычислений последний позволяет проводить расчеты при большей величине шага, что согласуется с общим выводом о его *точности 4-го порядка*.

Что касается линий 4 и 4', полученных с помощью приближенной формулы (31б), то для рассмотренных на рис. 3 случаев докритического режима с продолжительной эволюцией во времени эти кривые слегка отличаются от линий, полученных численным интегрированием. Однако очевидно, что их различие весьма мало: даже в конце эволюции сдвиг по времени, в частности различие величин  $\tau_{fin}$ , не превышает 1–2%. Таким образом, можно сделать вывод, что формула (31б) позволяет получать достоверную информацию как об общей форме соответствующей кривой, так и о величине всех концентраций в любой момент времени, см. результаты на ее основе на рис. 1, 2 и 4.

Формулы (22) и (23) для связи между мгновенными значениями потенциала и концентрации

Ox- или Red-компонентов могут быть представлены в безразмерном виде:

$$\left(\frac{nF}{n_R RT}\right) (E - E^{0''}) = \left(\frac{n_O}{n_R}\right) \times \ln \left[ \frac{1 - i - r(\tau)/o^0}{i + r(\tau)/o^0} \right], \quad (36)$$

где

$$E^{0''} = E^{0'} + \left(\frac{n_R RT}{nF}\right) \times \left[ \left(\frac{n_O}{n_R} - 1\right) \ln O^0 + \ln \frac{n_O}{n_R} \right], \quad (37)$$

а зависимость потенциала  $E$  от времени определяется функцией  $r(\tau)$  по формуле (12) для запредельного режима (30а) или по формуле (31б) для критического (30б) или допредельного (30в) режима.

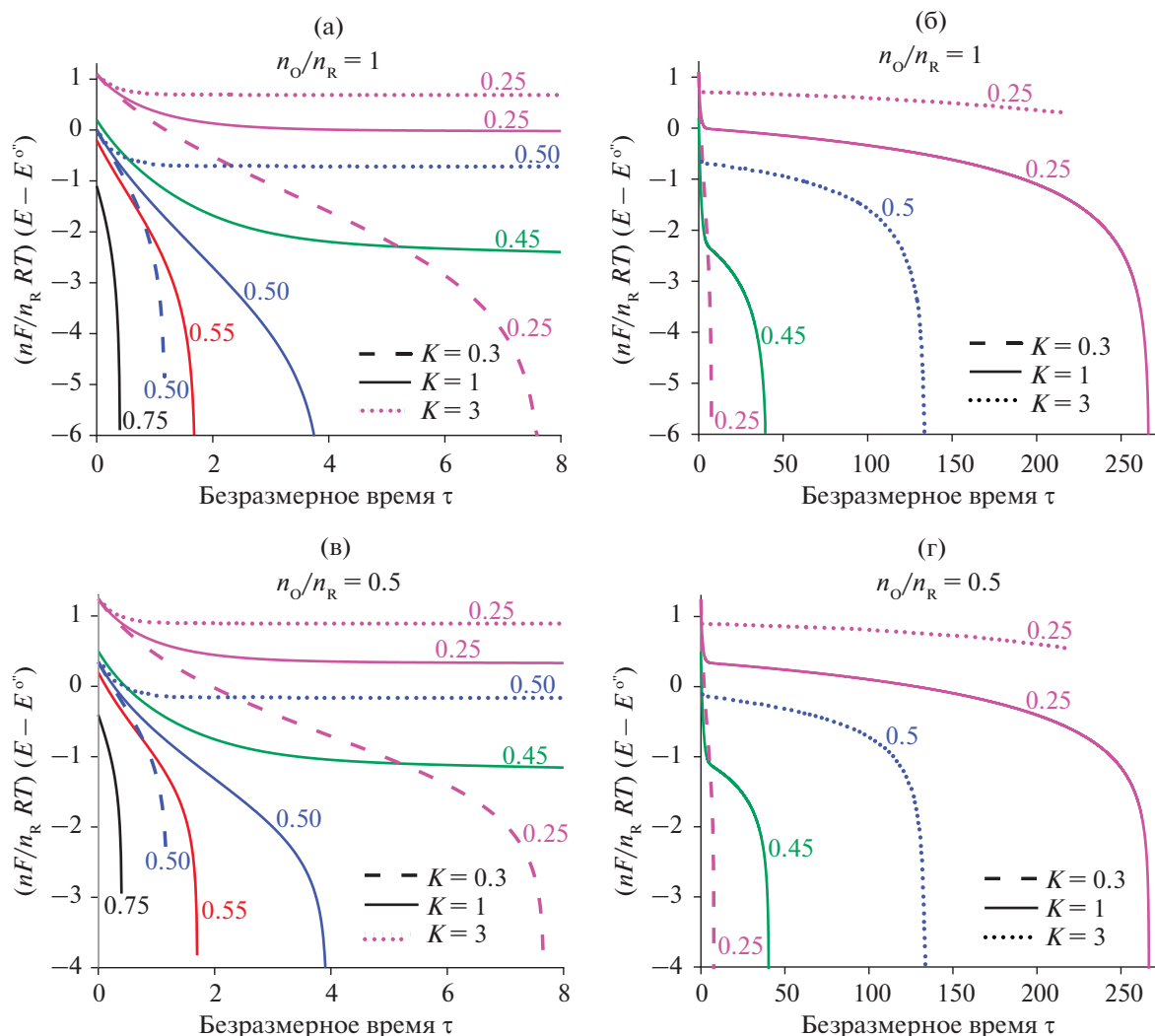
Иллюстрация зависимостей потенциала от времени в безразмерном виде представлена на рис. 4.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РАЗМЕРНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Проведенный в предыдущих разделах анализ показал, что существует *критическая* величина проходящего тока  $I_{crit}$ , определяемая выражением (16), которая разделяет два интервала токов:  $I > I_{crit}$  и  $I < I_{crit}$ , в которых временная эволюция состава раствора в резервуаре происходит по существенно различающимся сценариям.

В первом случае ( $I > I_{crit}$ ) реализуется “режим запредельного тока” (рис. 1), при котором концентрации компонентов редокс-пары  $R(t)$  и  $O(t)$  быстро меняются в противоположных направлениях – при сохранении их суммы:  $(n_O/n_R) R(t) + O(t) = O^0$  (рис. 1). Внутри этого *периода релаксации* убывающая концентрация  $O(t)$  и растущая концентрация  $R(t)$  приближаются к своим *конечным* значениям  $O_{fin} = O(t_{fin}) = I/(nFu)$  и  $R_{fin} = R(t_{fin}) = O^0 - (n_R/n_O) O_{fin}$ , при которых концентрация компонента Ox на выходе из разрядного устройства обратилась бы в нуль:  $O'(t_{fin}) = 0$ , что потребовало бы наложения бесконечно большого катодного потенциала на электрод, преобразующий Ox в Red. На практике это означает начало резкого роста этого потенциала при приближении к этому моменту времени  $t_{fin}$ .

Отметим, что *конечные* значения концентраций компонентов редокс-пары  $O_{fin}$  и  $R_{fin}$  определяются величинами тока  $I$ , скоростью прокачки раствора  $u$ , начальной концентрацией Ox-формы в растворе  $O^0$  и стехиометрическими коэффициентами  $n_R$ ,  $n_O$  и  $n$ , т.е. не зависят от константы скорости химической стадии  $k$ . В то же время продолжительность эволюции  $t_{fin}$  для “режима запре-



**Рис. 4.** Зависимость потенциала  $(nF/n_R RT)(E - E^0)$  от времени  $\tau$  в безразмерных переменных: (а, б) при  $n_O = n_R$  для набора значений тока  $i$  (указаны около каждой линии) при  $K = 1$ ,  $i_{\text{crit}} = 0.5$  (сплошные линии),  $K = 0.3$ ,  $i_{\text{crit}} = 0.231$  (пунктирные линии) и  $K = 3$ ,  $i_{\text{crit}} = 0.75$  (точечные линии) для интервалов малых (а) и больших (б) времен; (в, г) те же зависимости при  $n_O = 0.5n_R$ ;  $\phi^0 = 0.01$ .

дельного тока” (30а) входит в соотношение (38), которое является следствием формул (11) и (12):

$$R_{\text{fin}} = O^0 - (n_R/n_O) I / (nFu) = \left( I / nFVkA^0 \right) \left[ 1 - \exp(-n_R k A^0 t_{\text{fin}}) \right]. \quad (38)$$

Если величину концентрации компонента Red или компонента Ox можно контролировать в ходе эксперимента, например по эволюции спектра раствора в резервуаре, то можно измерить величину  $R_{\text{fin}}$ , а из нее по известным значениям стехиометрических параметров  $n_R$  и  $n_O$ , объема раствора  $V$ , скорости прокачки раствора через реактор  $u$  и начальных концентрациях основного окислителя  $A^0$  и Ox-компоненты редокс-пары  $O^0$  можно найти величину константы  $k$  скорости хи-

мической реакции (5а) с использованием соотношения (38).

Константу скорости химической стадии  $k$  можно найти также из данных для эволюции  $R(t)$  во времени по формуле (12) – как показателя экспоненты  $n_R k A^0$ , так и из величины  $R^*$  по формуле (11).

Заметим, что концентрация основного окислителя  $A$  за время этой эволюции практически не успевает измениться по сравнению с ее начальным значением  $A^0$ .

Константу скорости  $k$  можно находить и из данных для величин концентрации  $R_{\text{crit}}$  или  $O_{\text{crit}}$  и тока  $I_{\text{crit}}$  при критическом режиме эволюции согласно формулам (16). Для экспериментального

определения этих параметров нужно рассмотреть зависимость характера эволюции от величины пропускаемого тока, чтобы установить его критическое значение, при котором продолжительность эволюции начнет резко увеличиваться при снижении величины тока.

Во втором случае ( $I < I_{\text{crit}}$ ) реализуется “режим допредельного тока” (рис. 2), при котором на первом этапе эволюции происходит относительно быстрая “релаксация системы”, аналогичная процессу для запредельного тока: концентрации компонентов редокс-пары  $R(t)$  и  $O(t)$  быстро меняются в противоположных направлениях – при сохранении их суммы:  $(n_{\text{O}}/n_{\text{R}})R(t) + O(t) = O^0$ . Однако в отличие от первого случая в результате этих изменений концентраций компонентов редокс-пары в резервуаре в конце периода релаксации они приближаются к своим квазистационарным положительным значениям  $R^*$ ,  $O^*$  и  $O^*$ , заданным выражениями (11), (14) и (15).

После этой стабилизации значений концентраций их дальнейшее изменение происходит на гораздо большем интервале времени (рис. 2). Согласно формуле (21а), основная часть проходящего через цепь заряда расходуется на понижение концентрации основного реагента А ( $\text{ClO}_3^-$ ), тогда как концентрации компонентов редокс-пары  $R(t)$  и  $O(t)$  подстраиваются под это изменение, как это видно из сравнения соотношений (19) и (21а). Происходящее при этом уменьшение концентраций Ох-компонента в резервуаре  $O(t)$  и на выходе из разрядного устройства  $O'(t)$  заканчивает эволюцию в момент  $t = t_{\text{fin}}$ , заданного формулой (21б), когда  $O'(t)$  приближается к нулю – с резким ростом катодного потенциала. Концентрации компонентов в этот момент заданы формулами (21а).

Как и при “режиме запредельного тока” константу скорости химической стадии  $k$  можно найти из данных для эволюции  $R(t)$  во времени по формуле (12) – как показателя экспоненты  $n_{\text{R}}kA^0$ , так и из величины  $R^*$  по формуле (11). Эволюция концентраций на более продолжительном этапе практически не зависит от величины константы скорости химической реакции. С другой стороны, полная продолжительность эволюции для “режима допредельного тока”  $t_{\text{fin}}$  по формуле (21б) существенно зависит от величины константы скорости химической реакции в резервуаре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении функционирования проточной ячейки в режиме “медленного медиаторного катализа” было установлено, что эволюция системы при пропускании постоянного тока  $I$  кардинально различается в зависимости от того, будет ли величина этого тока больше или меньше его

критического значения  $I_{\text{crit}}$ , которое, согласно выражению (16), определяется комбинацией параметров системы: начальных концентраций Ох-формы  $O^0$  и основного окислителя  $A^0$  (хлората), константы скорости химической стадии редокс-медиаторного цикла  $k$  и его стехиометрических чисел  $n_{\text{R}}$ ,  $n_{\text{O}}$ ,  $n$ , объема резервуара  $V$  и скорости прокачки раствора через разрядное устройство  $u$ .

При выполнении условия:  $I > I_{\text{crit}}$  реализуется “запредельный режим” эволюции системы, при котором через сравнительно короткое время – внутри “периода релаксации” системы – концентрация Ох-компонента редокс-пары на выходе из разрядного устройства  $O'$  приближается к нулю, а потенциал катода разрядного устройства начинает неограниченно возрастать, что делает невозможным дальнейшее пропускание тока этой амплитуды за счет превращения Ох-компонента раствора в Red-форму.

Существенно иной характер эволюции системы имеет место для тока ниже критического значения:  $I < I_{\text{crit}}$ , когда реализуется “допредельный режим” эволюции. В этом случае система за короткое время переходит в квазистационарное состояние, при котором концентрации обоих компонентов редокс-пары Ох и Red ( $O^*$  и  $R^*$ ) определяются балансом скоростей переходов между ними за счет электрохимического процесса внутри разрядного устройства (4б) и химической стадии (4а) внутри резервуара. Дальнейшая эволюция происходит на гораздо более длительном интервале времени, когда концентрация основного окислителя А (хлората) в резервуаре медленно понижается за счет тока  $I$ , проходящего через разрядное устройство, что приводит к постепенному смещению квазистационарных концентраций компонентов редокс-пары в стороны Red-формы. В результате этого понижения концентрации компонента Ох в резервуаре она приближается в определенном момент времени к своему минимальному значению, при котором ее концентрация на выходе из разрядного устройства становится близкой к нулю, что прекращает эволюцию.

Наличие выведенных выше аналитических выражений для эволюции концентраций компонентов и потенциала электрода позволяет провести обработку экспериментальных данных для таких систем (например, катализа хлоратного процесса “посторонними” медиаторами на основе брома или ванадия) с целью измерения их характеристических параметров.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 20-63-46041.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huskinson, B., Rugolo, J., Mondal, S.K., and Aziz, M.J., A high power density, high efficiency hydrogen-chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst, *Energy and Environmental Sci.*, 2012, vol. 5, no. 9, p. 8690. <https://doi.org/10.1039/C2EE22274D>
- Kreutzer, H., Yarlagadda, V., and Nguyen, T.V., Performance evaluation of a regenerative hydrogen-bromine fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, no. 7, p. F331. <https://doi.org/10.1149/2.086207jes>
- Tolmachev, Y.V., Hydrogen-halogen electrochemical cells: A review of applications and technologies, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 301. <https://doi.org/10.1134/S1023193513120069>
- Jameson, A. and Gyenge, E., Halogens as positive electrode active species for flow batteries and regenerative fuel cells, *Electrochem. Energy Rev.*, 2020, vol. 3, no. 3, p. 431. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00067-2>
- Li, X., Xie, C., Li, T., Zhang, Y., and Li, X., Low-Cost Titanium–Bromine Flow Battery with Ultrahigh Cycle Stability for Grid-Scale Energy Storage, *Advanced Mater.*, 2020, vol. 32, no. 49, p. 2005036. <https://doi.org/10.1002/adma.202005036>
- Pan, Z., Bi, Y., and An, L., Performance characteristics of a passive direct ethylene glycol fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant, *Appl. Energy*, 2019, vol. 250, p. 846. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.072>
- Oh, T.H., Gold-based bimetallic electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for direct borohydride–hydrogen peroxide fuel cell, *Renewable Energy*, 2021, vol. 163, p. 930. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.028>
- Li, B., Song, C., Huang, X., Ye, K., Cheng, K., Zhu, K., and Wang, G., A novel anode for direct borohydride–hydrogen peroxide fuel cell: Au nanoparticles decorated 3D self-supported reduced graphene oxide foam, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no. 13, p. 11129. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00192>
- Lu, B., Yuan, W., Su, X., Zhuang, Z., Ke, Y., and Tang, Y., Passive Direct Methanol–Hydrogen Peroxide Fuel Cell with Reduced Graphene Oxide–Supported Prussian Blue as Catalyst, *Energy Technol.*, 2020, vol. 8, no. 3, p. 1901360. <https://doi.org/10.1002/ente.201901360>
- Zhang, H., Yang, Y., Liu, T., and Chang, H., Boosting the power-generation performance of micro-sized Al–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells by using silver nanowires as the cathode, *Energies*, 2018, vol. 11, no. 9, p. 2316. <https://doi.org/10.3390/en11092316>
- Yang, Z., Gerhardt, M. R., Fortin, M., Shovlin, C., Weber, A.Z., Perry, M.L., and Saraidaridis, J.D., Polysulfide-permanganate flow battery using abundant active materials, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 7, p. 070516. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1036>
- Liu, C., Liu, H., and Liu, L., Potassium permanganate as an oxidant for a microfluidic direct formate fuel cell, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, p. 4557. <https://doi.org/10.20964/2019.05.01>
- Licht, S., A novel aqueous aluminum| permanganate fuel cell, *Electrochem. Commun.*, 1999, vol. 1, p. 33. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(98\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(98)00010-1)
- Kim, C., Lee, C.R., Song, Y.E., Heo, J., Choi, S.M., Lim, D.H., and Kim, J.R., Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater, *Chem. Engineering J.*, 2017, vol. 328, p. 703. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.077>
- Shimin, Z., Sulin, C., Debi, Z., Wei, Q., Yu, H., and Xiang, C., Pilot study of an aqueous zinc–bichromate battery, *Energy & Fuels*, 2009, vol. 23, no. 3, p. 1668. <https://doi.org/10.1021/ef800848p>
- Hsu, L., Masuda, S.A., Neelson, K.H., and Pirbazari, M., Evaluation of microbial fuel cell *Shewanella* biocathodes for treatment of chromate contamination, *RSC Advances*, 2012, vol. 2, p. 5844. <https://doi.org/10.1039/C2RA20478A>
- Leung, P.K., Ponce-de-León, C., Low, C.T.J., Shah, A.A., and Walsh, F.C., Characterization of a zinc–cerium flow battery, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 11, p. 5174. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.095>
- Leung, P.K., Mohamed, M.R., Shah, A.A., Xu, Q., and Conde-Duran, M.B., A mixed acid based vanadium–cerium redox flow battery with a zero-gap serpentine architecture, *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, p. 651. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.034>
- Sankarasubramanian, S., Zhang, Y., and Ramani, V., Methanesulfonic acid-based electrode-decoupled vanadium–cerium redox flow battery exhibits significantly improved capacity and cycle life, *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, vol. 3, no. 9, p. 2417. <https://doi.org/10.1039/C9SE00286C>
- Amini, K. and Pritzker, M.D., In situ polarization study of zinc–cerium redox flow batteries, *J. Power Sources*, 2020, vol. 471, p. 228463. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228463>
- Li, Y., Geysens, P., Zhang, X., Sniekers, J., Franssaer, J., Binnemans, K., and Vankelecom, I. F., Cerium-containing complexes for low-cost, non-aqueous redox flow batteries (RFBs), *J. Power Sources*, 2020, vol. 450, p. 227634. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227634>
- Chakrabarti, B., Yufit, V., Kavei, A., Xia, Y., Stevenson, G., Kalamaras, E., and Brandon, N., Charge/discharge and cycling performance of flexible carbon paper electrodes in a regenerative hydrogen/vanadium fuel cell, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 57, p. 30093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.151>
- Dewage, H.H., Yufit, V., and Brandon, N.P., Study of loss mechanisms using half-cell measurements in a regenerative hydrogen vanadium fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5236. <https://doi.org/10.1149/2.0301601jes>

24. Pasala, V. and Ramanujam, K., Paper-Based Disposable Zinc–Vanadium Fuel Cell for Micropower Applications, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, no. 29, p. 8398. <https://doi.org/10.1002/slct.201802624>
25. Rubio-Garcia, J., Kucernak, A., Parra-Puerto, A., Liu, R., and Chakrabarti, B., Hydrogen/functionalized benzoquinone for a high-performance regenerative fuel cell as a potential large-scale energy storage platform, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, no. 7, p. 3933. <https://doi.org/10.1039/C9TA12396B>
26. Han, S.B., Kwak, D.H., Park, H.S., Park, J.Y., Ma, K.B., Won, J.E., and Park, K.W., A chemically regenerative redox fuel cell using (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl redox reaction in acid medium, *J. Power Sources*, 2018, vol. 393, p. 32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.009>
27. Li, G., Wang, Y., Yu, F., Lei, Y., and Hu, Z., Deep oxidation of glucose driven by 4-acetamido-TEMPO for a glucose fuel cell at room temperature, *Chem. Commun.*, 2021, vol. 57, no. 33, p. 4051. <https://doi.org/10.1039/D0CC08381J>
28. Ovsyannikov, N.A., Romadina, E.I., Akhmetov, N.O., Gvozdik, N.A., Akkuratov, A.V., Pogosova, M.A., and Stevenson, K.J., All-organic non-aqueous redox flow batteries with advanced composite polymer-ceramic Li-conductive membrane, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 46, p. 103810. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103810>
29. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Локтионов, П.А., Пичугов, Р.Д., Карташова, Н.В., Глазков, А.Т., Абунаева Л.З., Андреев, В.Н., Воротынцева, М.А. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. С. 677. [Petrov, M.M., Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Loktionov, P.A., Pichugov, R.D., Kartashova, N.V., Glazkov, A.T., Abunaeva, L.Z., Andreev, V.N., and Vorotyntsev, M.A., Redox flow batteries: importance in modern electrical energy industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 677.]
30. Fang, X., Li, Z., Zhao, Y., Yue, D., Zhang, L., and Wei, X., Multielectron organic redoxmers for energy-dense redox flow batteries, *ACS Mater. Lett.*, 2022, vol. 4, p. 277. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00668>
31. Tolmachev, Y.V., Piatkivskiy, A., Ryzhov, V.V., Konev, D.V., and Vorotyntsev, M.A., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, no. 9, p. 2711. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2805-z>
32. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., and Konev, D.V., Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC<sup>+</sup>) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities, *Pure and Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 10, p. 1429. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0306>
33. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Y.V., Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC<sup>+</sup> mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 779. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099>
34. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Bromate electroreduction in acidic solution inside rectangular channel under flow-through porous electrode conditions, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 323, p. 134799. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134799>
35. Vorotyntsev, M.A. and Konev, D.V., Halate electroreduction via autocatalytic mechanism for rotating disk electrode configuration evolution of concentrations and current after large-amplitude potential step, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 391, p. 138914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138914>
36. Vorotyntsev, M.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Halate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theoretical study of the steady-state convective-migration-diffusion transport for comparable concentrations of halate ions and protons, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 409, p. 139961. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139961>
37. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Vorotyntsev, M.A., Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 655. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.199>
38. Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Shamraeva, M.A., and Vorotyntsev, M.A., Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC<sup>+</sup>) reaction mechanism, *Electrochem. Commun.*, 2018, vol. 86, p. 76. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.006>
39. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, p. 242. <https://doi.org/10.1002/ente.201700447>
40. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 11, p. 3075. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04371-w>
41. Modestov, A.D., Andreev, V.N., Antipov, A.E., and Petrov, M.M., Novel aqueous zinc–halogenate flow batteries as an offspring of zinc–air fuel cells for use in oxygen-deficient environment, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2100233. <https://doi.org/10.1002/ente.202100233>
42. Mussini, T. and Longhi, P., *The Halogens. Bromine, in Standard potentials in aqueous solutions*, Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan J., Eds., N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78. [https://books.google.ru/books?id=fuJV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs\\_toc\\_r&ad=4#v=onepage&q&f=false](https://books.google.ru/books?id=fuJV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs_toc_r&ad=4#v=onepage&q&f=false)
43. Задер, П.А., Конев, Д.В., Гун, Дж., Лев, О., Воротынцева, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе кислого водного раствора хлорида. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. № 10. в печати. [Zader, P.A., Konev, D.V., Gun, J., Lev, O., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical analysis of system's composition changes in the course of electrolysis of acidic aqueous chloride solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, no. 10, in press.]

44. Skrabal, A. and Schreiner, H., Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure, *Monatshfte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, Bd. 65, Nr. 1, S. 213.  
<https://doi.org/10.1007/bf01522061>
45. Taube, H. and Dodgen H., Applications of radioactive chlorine to the study of the mechanisms of reactions involving changes in the oxidation state of chlorine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, no. 10, p. 3330.  
<https://doi.org/10.1021/ja01178a016>
46. Lenzi, F. and Rapson, W.H., Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du ClO<sub>2</sub> par la réaction chlorure–chlorate, *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no. 6, p. 979.  
<https://doi.org/10.1139/v68-160>
47. Schmitz, G., Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 8, p. 1909.  
<https://doi.org/10.1039/a809291e>
48. Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., Vasudevan, S., and Pelin, K., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmann, F., Ed, Berlin: Wiley Online Library, 2010, p. 622.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a06\\_483.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_483.pub2)
49. Sant'Anna, R.T.P., Santos, C.M.P., Silva, G.P., Ferreira, R.J.R., Oliveira, A.P., Côrtes, C.E.S., and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of chlorate-chloride reaction, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 8, p. 1543.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000017>
50. Fleischmann, M., Lasserre, F., Robinson, J., and Swan, D., The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions: Part I. EC0 and CE reactions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1984, vol. 177, p. 97.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80215-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80215-6)
51. Compton, R.G., Day, M.J., Laing, M.E., Northing, R.J., Penman, J.I., and Waller, A.M., Rotating-disc electrode voltammetry. The catalytic mechanism (EC') and its nuances, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, vol. 8, p. 2013.  
<https://doi.org/10.1039/F19888402013>
52. Denuault, G., Fleischmann, M., Pletcher, D., and Tutty, O.R., Development of the theory for the interpretation of steady state limiting currents at a microelectrode: EC' processes: first and second order reactions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1990, vol. 280, p. 243.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87001-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87001-Z)
53. Denuault, G. and Pletcher, D., Improvement to the equation for the steady state limiting currents at a microelectrode: EC' processes (1st and 2nd order reactions), *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1991, vol. 305, no. 1, p. 131.
54. Lavagnini, I., Pastore, P., and Magno, F., Digital simulation of steady state and non-steady state voltammetric responses for electrochemical reactions occurring at an inlaid microdisk electrode: Application to EC<sub>irr</sub>, EC' and CE first-order reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 358, p. 193.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80438-N](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80438-N)
55. Tutty, O.R., Second-order kinetics for steady state EC' reactions at a disc microelectrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 377, p. 39.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03447-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03447-8)
56. Molina, A., Analytical solution corresponding to the i/t response to a multipotential step for a catalytic mechanism, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 443, no. 2, p. 163.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00566-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00566-4)
57. Molina, A., Serna, C., and Martinez-Ortiz, F., Square wave voltammetry for a pseudo-first-order catalytic process at spherical electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 486, no. 1, p. 9.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00115-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00115-7)
58. Mirceski, V. and Gulaboski, R., Surface catalytic mechanism in square-wave voltammetry, *Electroanalysis*, 2001, vol. 13, p. 1326.  
[https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200111\)13:16<1326::AID-ELAN1326>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200111)13:16<1326::AID-ELAN1326>3.0.CO;2-S)
59. Mirceski, V. and Gulaboski, R., The surface catalytic mechanism: a comparative study with square-wave and staircase cyclic voltammetry, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, p. 157.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-002-0290-7>
60. Compton, R.G. and Banks, C.E., *Understanding voltammetry*, London: Imperial College Press, 2011, 429 p.
61. Molina, A., Gonzalez, J., Laborda, E., Wang, Y., and Compton, R.G., Analytical theory of the catalytic mechanism in square wave voltammetry at disc electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 16748.  
<https://doi.org/10.1039/C1CP22032B>
62. Ward, K.R., Lawrence, N.S., Hartshorne, R.S., and Compton, R.G., Cyclic voltammetry of the EC' mechanism at hemispherical particles and their arrays: the split wave, *J. Phys. Chem.*, 2011, vol. 115, no. 22, p. 11204.  
<https://doi.org/10.1021/jp2023204>
63. Calhoun, R.L. and Bard, A.J., Study of the EC' mechanism by scanning electrochemical microscopy (SECM), *ECS Transactions*, 2011, vol. 35, no. 29, p. 39.  
<https://doi.org/10.1149/1.3645611>
64. Gulaboski, R. and Mihajlov, L., Catalytic mechanism in successive two-step protein-film voltammetry – Theoretical study in square-wave voltammetry, *Biophys. Chem.*, 2011, vol. 155, no. 1, p. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.bpc.2011.01.010>
65. Gulaboski, R., Mirceski, V., Bogeski, I., and Hoth, M., Protein film voltammetry: electrochemical enzymatic spectroscopy: A review on recent progress, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, p. 2315.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-011-1397-5>
66. Yue, D., Jia, Y., Yao, Y., Sun, J., and Jing, Y., Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 65, p. 30.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.003>
67. Gulaboski, R. and Mirceski, V., New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 167, p. 219.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.175>
68. Метод Кунге–Кутта. [Электронный ресурс]. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Runge–Kutta\\_methods](https://en.wikipedia.org/wiki/Runge–Kutta_methods)