# Том 57, номер 9, 2021

# Специальный выпуск на основе докладов на 15-м Международном Совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 30 ноября–07 декабря 2020 г.). Часть 3

Электрохимическое поведение нового композита на основе восстановленного оксида графена, поли-о-фенилендиамина и кремневольфрамовой кислоты	
Е. Ю. Писаревская, А. Л. Клюев, О. Н. Ефимов, В. Н. Андреев	519
Зеебек-эффект в коллоидных электролитах	
Ю. Шикина, В. Шикин	529
Электропроводность стекол системы MgO-V2O5-P2O5	
А. А. Расковалов, Н. С. Саетова, М. И. Власов, Б. Д. Антонов	538
Годограф импеданса параллельной <i>RC</i> -цепи с переменным активным сопротивлением	
М. Е. Компан, В. Г. Малышкин	549
Проводимость и механические свойства керамических литийпроводящих твердых электролитов со структурой NASICON	
Г. Б. Куншина, О. Б. Щербина, И. В. Бочарова	554
Влияние донорного допирования на ионный (O <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup> ) транспорт в новых сложных оксидах BaLaIn <sub>1 - x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>4 + x</sub> со структурой Раддлесдена–Поппера	
Н. А. Тарасова, А. О. Галишева, И. Е. Анимица, А. А. Дмитриева	564

# Регулярные статьи

# Краткие сообщения

Особенности низкотемпературной эксплуатации топливных элементов с протонообменной мембраной и открытым катодом

А. И. Родыгин, А. П. Мельников, К. Г. Ивашкин, А. В. Сивак, А. М. Кашин, Д. А. Иванов

573

УДК 544.65

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 2021 г. Е. Ю. Писаревская<sup>а, \*</sup>, А. Л. Клюев<sup>а</sup>, О. Н. Ефимов<sup>b</sup>, В. Н. Андреев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия <sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия \*e-mail: elena\_pisarevska@bk.ru Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 25.03.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электрохимического импеданса изучено поведение нового электроактивного материала на основе восстановленного оксида графена (ВОГ), поли-о-фенилендиамина (ПФД) и кремневольфрамовой кислоты (SiW). Обнаружено каталитическое воздействие оксида графена (ОГ) на электрохимическое соосаждение ПФД и SiW на пленке из ОГ при получении композита ВОГ-ПФД-SiW. Показано, что полученный композит обладает как минимум шестью редокс-переходами в зависимости от выбранного диапазона потенциалов циклирования. Обнаружено, что при потенциалах 200 и 500 мВ (Ag/AgCl), проводимость композита на 4 порядка выше по сравнению с ПФД. На примере редокс-реакций хинон-гидрохинон и ферроферрицианид показано, что в этой же области потенциалов композит проявляет электрокаталитические свойства, хотя ни ПФД, ни SiW по отдельности не обладают выраженными редокс-переходами в этом диапазоне.

Ключевые слова: оксид графена, ОГ, восстановленный оксид графена, ВОГ, поли-о-фенилендиамин, ПФД, электрокатализ, кремневольфрамовая кислота

DOI: 10.31857/S0424857021090048

# введение

Электроактивные полимеры (ЭП) [1], оксид графена (ОГ) [2] и полиоксометаллаты (ПОМ) [3] по отдельности образуют три большие области научных и научно-технических исследований. В каждой из них можно найти крупные достижения, определившие во многом ход развития науки о материалах на многие десятилетия. И хотя упомянутые области науки начали развиваться в разное время, уже появилось большое количество работ на их стыке. Стоит отметить, что точкой роста стала разработка и исследование композитов ЭП и ОГ или его восстановленной формы (ВОГ). Композиты ЭП с ОГ (или с ВОГ) уже успешно находят применение в антикоррозионных покрытиях, суперконденсаторах, сенсорах и других устройствах [4]. ПОМ также широко используются в разных областях науки и техники. Примеры основных сфер их применения очень разнообразны - так же в антикоррозионных покрытиях, аналитической химии, катализе, мембранах, датчиках и т.д. [5]. Стоит также отметить использование ПОМ в протонообменных устройствах [6, 7]. Для электрохимии ПОМ представляют интерес благодаря своим многочисленным редокс-переходам. Но в отличие от ЭП, которые легко наносятся на электроды в ходе электрохимической полимеризации, для ПОМ важно находить подходящие способы их иммобилизации [5]. Ряд ПОМ способны прочно адсорбироваться на поверхностях углеродсодержащих материалов. К ним, например, относятся некоторые гетерополикислоты (ГПК) – фосфорномолибденовая (РМо), фосфорновольфрамовая (PW), кремнемолибденовая (SiMo) [5]. Для других ГПК существуют различные методы иммобилизации. Одним из них является их соосаждение с ЭП. Ранее [8, 9] нами было начато изучение соосаждения и кремневольфрамовой кислоты (SiW), и поли-о-фенилендиамина (ПФД). Стоит отметить, что SiW является перспективным ПОМ, применяемым, например, в электрокатализе [10] и в антикоррозионных по-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.



Рис. 1. Планарный электрод (Screen-printed carbon electrode – SPCE).

крытиях [11]. Лестничный редокс-полимер ПФД также широко применяется в различных научных и практических целях [12–14].

Нами был получен композит ВОГ–ПФД–SiW, который также обладает свойствами медиаторного катализатора. В настоящей работе нами было продолжено изучение нового электроактивного материала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. Все электрохимические измерения проводились на планарных углеродных электродах (Screen-printed carbon electrode – SPCE) (рис. 1). При использовании SPCE измерения проводились в капле раствора (примерно 30–50 мкл), размещенной на поверхности электрода.

Для получения на электроде покрытия из ОГ, его водную дисперсию (5 г/л) (www.graphenoxru.com) разбавляли в соотношении 1 : 3, наносили на подложку микропипеткой, а затем высушивали на воздухе.

Мономер о-фенилендиамин (**ОФД**), как и SiW производства фирмы Aldrich, использовали в неизменном виде.

Для получения композита ВОГ–ПФД–SiW сначала в центр SPCE, где расположен рабочий электрод (рис. 1), наносили каплю суспензии ОГ, затем высушивали. После этого микропипеткой наносили 50 мкл раствора 10<sup>-2</sup> М ОФД + 10<sup>-3</sup> М



Рис. 2. ЦВА синтеза ПФД–SiW на SPCE в растворе  $10^{-2}$  М ОФД +  $10^{-3}$  М SiW в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*1*) и ЦВА SPCE+ ПФД–SiW в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*2*). Скорость развертки: 50 мВ/с.

SiW в 1 М  $H_2SO_4$ . Далее в режиме ЦВА проводили соосаждение ПФД–SiW.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате IPC-compact (ИФХЭ РАН, Россия).

Спектры импеданса снимали с помощью потенциостата/гальваностата P-45X с модулем анализатора частотного отклика FRA-24M (производитель – "Electrochemical Instruments", г. Черноголовка Московской области, http://potentiostat.ru). Импедансные измерения проводились в потенциостатическом режиме при потенциалах 0.2 и 0.5 В, в диапазоне 1 МГц–0.1 Гц, амплитуда возмущающего сигнала 10 мВ.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез композита ВОГ–ПФД–SiW

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы (**ЦВА**) соосаждения ПФД и SiW на SPCE без ОГ (*1*) и ЦВА полученного композита ПФД—SiW в 1 М  $H_2SO_4$  (*2*). Из сопоставления кривых *1* и *2* видно, что на электроде закрепляется очень мало редокс-активного композита (кривая *2*) по сравнению с частицами, участвующими в электрохимических реакциях из объема раствора (кривя *1*).

На рис. 3 (кривая *1*) представлена ЦВА синтеза композита ВОГ $-\Pi\Phi$ Д-SiW. Как было нами показано [8, 9], электрохимическое соосаждение ОФД и SiW на ОГ протекает при 500 мВ, что существенно меньше, чем потенциал синтеза чистого ПФД (1200 мВ). Это происходит из-за окислительных свойств ОГ, который выступает в качестве медиаторного катализатора, и при этом

сам восстанавливается, что было ранее подтверждено данными спектров ИК и КР [8, 9].

# Электрохимическое поведение композита ВОГ-ПФД-SiW

После проведения синтеза электрод многократно промывали деионизованной водой и наносили 50 мкл 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рис. 3 (кривая 2) показана ЦВА композита. Видно, что он обладает большим количеством редокс-переходов. Часть пиков явно соотносятся с редокс-переходами SiW или ПФД. Однако пара обратимых пиков примерно при 500 мВ не соответствуют ни ЦВА ПФД [15], ни с ЦВА SiW [16, 17].

Из сопоставления токов на рис. 2 и 3 видно, что в присутствии ОГ синтез композита протекает быстрее. Кроме того, он прочно закрепляется на электроде, покрытом ОГ, а на чистом SPCE после промывания электрода по окончании синтезе остается очень мало композита  $\Pi \Phi \square$ -SiW (рис. 2).

Кроме того, при синтезе композита в отсутствие ОГ (рис. 2), не наблюдается пик в районе 500 мВ. Вероятно, в присутствии ОГ образуется еще один редокс-центр.

Рассмотрим электрохимическое поведение ВОГ-ПФД-SiW на примере двух ярко выраженных пар пиков – при самых низких (А) и самых высоких (В) значениях потенциалов в использованном диапазоне потенциалов циклирования. На рис. 4 показаны ЦВА, полученные при разных скоростях развертки потенциала (а), зависимости тока в максимуме от скорости развертки для анодных пиков A и B (б, в) и зависимости  $\ln(I_{max})$ от ln(V) для пиков А и В (г, д). Видно, что в случае пика А эта зависимость практически линейная, а для пика В отклонение от линейности невелико. Пик А явно вызван присутствием SiW [16, 17]. Анион кремневольфрамата можно рассматривать в качестве противоиона к окисленной катион-радикальной форме полимера. Но его отличие от анионов фонового электролита состоит в том, что он закреплен в матрице, и в результате этого не происходит его деинтеркаляции в цикле восстановления (т.е. перехода катион-радикальной формы полимера в нейтральную). В этом случае по принятым в литературе представлениям, в качестве противоионов при допировании/дедопировании (окислении/восстановлении) выступают протоны, что крайне важно, так как при этом нет диффузионных ограничений (механизм Гротгуса). Соответственно, должна увеличиваться скорость редокс-реакции. Поскольку молекулы серной кислоты в составе электролита заполняют поры композита, протоны могут свободно перемещаться внутри матрицы и не могут лимитироскорость допирования-дедопироваания. вать

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021



Рис. 3. ЦВА синтеза ВОГ–ПФД–SiW на электроде SPCE + ОГ в растворе  $10^{-2}$  М ОФД +  $10^{-3}$  М SiW в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*1*) и ЦВА SPCE + ВОГ–ПФД–SiW в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*2*). Скорость развертки: 50 мВ/с.

Линейная зависимость говорит о том, что в толщине композитного покрытия не происходит заметного торможения при переносе заряда. В соответствии с уравнением Рэндлса-Шевчика для обратимого электронного переноса с участием свободно диффундирующих частиц, зависимость максимального тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала должна быть линейной [18]. В нашем случае корневой зависимости не наблюдается. При наличии адсорбированных на поверхности электрода электрохимически активных частиц эта зависимость должна быть линейной [18]. В новом композите все редокс-частицы прочно закреплены на поверхности электрода. Из билогарифмических графиков (рис. 4г, 4д) определили степени для  $I_{\rm max} \sim V^{\rm x}$  равные 1.21 (пик А) и 0.89 (пик В), что также приближает эту зависимость к линейной. Для квазиобратимых процессов ( $\Delta E > 120$  мВ) должно наблюдаться увеличение разности потенциалов анодного и катодного пиков. Если редокс-активные частицы адсорбированы, то этого не должно происходить. В случае композита ВОГ-ПФД-SiW (рис. 4а) разность потенциалов между анодным и катодным пиками равны 15.5 мВ (пик А) и 52 мВ (пик В).

Ранее [19] мы изучали образование композита ВОГ–ПФД. Было обнаружено, что при пропитывании пленки ОГ, нанесенной на электрод, в растворе ОФД, последний прочно закрепляется на нанолистах ОГ, который начинает окислять мономер, а сам восстанавливаться. Окисление мономера вызывает инициирование полимеризации и образование композита ВОГ–ПФД. Если промыть ОГ после пропитки, поместить в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и циклировать



**Рис. 4.** ЦВА SPCE + ВОГ–ПФД–SiW в 1 М  $H_2SO_4$  (а), скорости развертки: 20, 40, 50, 100 мВ/с, зависимости тока в максимумах А и В от скоростей развертки потенциала (б, в), (г, д) – зависимости  $ln(I_{max})$  от ln(V) для пиков А и В.

потенциал в диапазоне от -250 до +450 мВ, наблюдается прирост тока, свидетельствующий о дальнейшем синтезе композита, который мы условно назвали (ВОГ-ПФД)1. При дальнейшем циклировании потенциала, но в диапазоне, соответствующем синтезу полимера ПФД безо всяких добавок, т.е. до 1.2 В, также наблюдается прирост тока от цикла к циклу. И эту фазу композита мы назвали (ВОГ-ПФД)2. Среди способов закрепления ОФД на ОГ в качестве основных можно выделить образование водородных связей между различными кислородсодержащими группами ОГ и протонами при атомах азота в ОФД (поскольку все происходит в кислой среде 1 М  $H_2SO_4$ ) и взаимодействие ароматических колец из ОФД с двойными связями в ОГ, лежащих в параллельных плоскостях ( $\pi$ - $\pi$  стекинг). Возможно, что при добавлении в такую систему SiW, обладающую несколькими редокс-переходами, многообразие связей между ОГ и ОФД и связывание ОФД с SiW



**Рис. 5.** Диаграммы Найквиста. Слева – общий вид, справа – тот же рисунок в более крупном масштабе. Спектры получены при потенциалах –0.2 В (треугольники), 0.2 В (квадраты) и 0.5 В (круги) для ПФД (незаполненные символы) и композита ВОГ–ПФД–SiW (заполненные символы). Линии – результат фитирования.

приводит к образованию дополнительных редокс-пиков, например пика В.

В [9] мы изучали спектры импеданса для ПФД, ОГ и композитов ВОГ–ПФД, ПФД–SiW и ВОГ– ПФД–SiW при –200 мВ, так как примерно при этом потенциале на ЦВА находятся редокс-пики чистого ПФД и композита ВОГ–ПФД, а в композите ВОГ–ПФД–SiW примерно при этом потенциале также наблюдается широкий пик. Было показано, что при –200 мВ проводимость ВОГ– ПФД–SiW выше, чем у ПФД и ВОГ–ПФД.

Представляло также интерес изучение электрохимических свойств ВОГ-ПФД-SiW в области анодного пика при 500 мВ и сравнение с предшествующей областью потенциалов, где на ЦВА наблюдается практически плато (примерно при 200 мВ).

# Спектры импеданса композита ВОГ–ПФД–SiW

На рис. 5 и 6 представлены спектры импеданса для ПФД и ВОГ–ПФД–SiW при потенциалах –200, +200 и +500 мВ. Эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая поведение как чистого полимера, так и композита, представлена на рис. 5. Эквивалентная схема широко используется для описания электроактивных полимеров, композитных материалов и суперконденсаторов на их основе [20–22]. Она состоит из сопротивления электролита  $R_s$ , фарадеевского сопротивления пленки  $R_f$  – величины, обратной электрическому току, протекающему за счет механизма перескока электронов (electron hopping) в толще

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

редокс-полимера или композита, содержащего редокс-активные центры. Перескок электронов сопровождается диффузией протонов в пленке, что связано с протонообменными свойствами встроенных в композит гетерополикислот [6, 7]. Накопление заряда в пленки моделируется фарадеевской псевдоемкостью в виде элемента постоянной фазы СРЕ<sub>р</sub> [23]. В отличие от чистого полимера, в композите этот механизм ярче выражен за счет добавления дополнительных редокс-центров из ПОМ. Поэтому для полимера протонообменные свойства выражены гораздо слабее, и СРЕ<sub>р</sub> не используется. Как указано в работе [24], идеальный спектр импеданса редко наблюдается у реальных окислительно-восстановительных полимеров. Для реальных систем предел низких частот обычно представляет собой прямую линию под углом менее 90 к оси Х, поэтому и был выбран элемент постоянной фазы емкостного типа [25]. Емкость двойного слоя также моделируется элементом постоянной фазы СРЕ<sub>dl</sub>, учитывающим энергетическую и морфологическую неоднородность поверхности пленки.

В табл. 1 приведены параметры эквивалентной цепи для спектров, приведенных на рис. 5 и 6. Следует отметить, что как и в нашей предыдущей работе [9], для сравнения различных пленок значения сопротивления  $R_f$  и фарадеевской псевдоемкости СРЕ<sub>р</sub>-Т были пронормированы на токи в анодном максимуме как меры (в первом приближении) количества редокс-активного полимера в изученных системах, что обозначено в таблице индексом "norm".



Рис. 6. Диаграммы Боде. Спектры получены при потенциалах –0.2 В (треугольники), 0.2 В (квадраты) и 0.5 В (круги) для ПФД (незаполненные символы) и композита ВОГ–ПФД–SiW (заполненные символы). Линии – результат фитирования.

Из данных спектров электрохимического импеданса были сделаны следующие выводы:

1. При потенциале собственной редокс-активноси полимера —0.2 В импедансные спектры как чистого полимера, так и композита близки, для их описания применяется одна и та же эквивалентная электрическая схема.

2. С ростом потенциала (0.2 и 0.5 В) в случае чистого полимера элемент СРЕ<sub>р</sub> исключается из эквивалентной цепи из-за видимого отсутствия электрохимической реакции. Это видно и по рез-

кому возрастанию сопротивления  $R_{\rm f}$ , и по отсутствию пиков при указанных потенциалах на ЦВА.

3. У композита с ростом потенциала сопротивление пленки  $R_{\rm f}$  монотонно уменьшается, что может быть связано с проявлением редокс-активности остальных компонентов композита (см. рис. 4а).

4. У композита фарадеевская емкость CPE<sub>p</sub>-T с ростом потенциала снижается, по-видимому, изза того, что полимер перестает участвовать в редокс-реакции.

	Фактор нормализации I <sub>max</sub> , А	E <sub>appl</sub> , B	<i>R</i> <sub>f</sub> , Ом	R <sub>fnorm</sub> , Ом А	СРЕ <sub>р</sub> -Т, Ф	CPE <sub>p</sub> -T <sub>norm</sub> , Φ/Α	CPE <sub>p</sub> -P	СРЕ <sub>dl</sub> -T, Ф	CPE <sub>dl</sub> -P	<i>R</i> <sub>s</sub> , Ом
ΒΟΓ–		-0.2	465	$2.1 \times 10^{-3}$	$9.4 \times 10^{-5}$	21.2	0.95	$1.0 \times 10^{-5}$	0.68	10.7
ПФД-	$1.1 \times 10^{-5}$	0.2	404	$1.8 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-5}$	10.1	0.91	$5.2 \times 10^{-6}$	0.71	10.5
SiW		0.5	345	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-5}$	4.5	0.92	$2.7 \times 10^{-6}$	0.76	10.6
ПФД		-0.2	2715	$3.0 \times 10^{-2}$	$4.6 \times 10^{-5}$	4.1	0.94	$5.8 \times 10^{-6}$	0.72	15.7
	$4.4 \times 10^{-6}$	0.2	$9.39 \times 10^{6}$	104	—	—	—	$4.2 \times 10^{-7}$	0.87	16.2
		0.5	$1.77 \times 10^{7}$	197	_	_	—	$1.3 \times 10^{-7}$	0.93	16.1

Таблица 1. Параметры эквивалентной цепи для спектров, приведенных на рис. 5 и 6



**Рис.** 7. (а) ЦВА SPCE + ВОГ–ПФД–SiW в 1 М  $H_2SO_4(I)$  и в 10<sup>-3</sup> М растворе гидрохинона в 1 М  $H_2SO_4(2)$ ; (б) ЦВА SPCE в 10<sup>-3</sup> М растворе гидрохинона; (в) зависимость тока в пике В' от скорости развертки потенциала; (г) зависимость  $\ln(I_{max})$  от  $\ln(V)$ .

# Электрокаталитические свойства композита ВОГ-ПФД-SiW

Для осуществления медиаторного электрокатализа необходима высокая скорость реакции окисления-восстановления катализатора, которая зависит от количества электронов и протонов в приповерхностном реакционном слое. Количество электронов в реакционном слое зависит от электропроводности электрода, в нашем случае – композиционного покрытия. Если по данным импеданса проводимость ВОГ-ПФД-SiW на несколько порядков выше, чем у редокс-полимера, коим является ПФД, логично ожидать проявление свойств медиаторного катализатора у нового композита.

На рис. 7а представлены ЦВА для SPCE + + ВОГ-ПФД-SiW в 1 М  $H_2SO_4(I)$  и в 10<sup>-3</sup> М растворе гидрохинона (HQ) в 1 М  $H_2SO_4(2)$ . Для сравнения на рис. 76 приведена ЦВА на чистом SPCE, видно, что на немодифицированном электроде обратимость реакции существенно ниже. Зависимость тока окисления HQ в анодном максимуме (B') от скорости развертки потенциала (в)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

близка к линейной (пунктирная линия). В билогарифмических координатах та же зависимость представлена на рис. 7г. Из нее определили  $I_{max} \sim V^{0.72}$ . Это и не корневая и не строго линейная зависимость. Кроме того, разница между анодным и катодным пиками составляет всего 30 мВ, что свидетельствует об обратимости реакции. Можно предположить, что некоторый вклад вносит адсорбция гидрохинона на поверхности композита, влияя на степень при *V*, и тогда редокс-переход Q/HQ, протекающий на модифицированном электроде, представляет собой обратимый и контролируемый поверхностью электрохимический процесс [26].

Аналогично влияние медиаторного катализатора ВОГ–ПФД–SiW и на редокс-реакцию  $K_3[Fe(CN)_6] \leftrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$  (рис. 8).

Из сопоставления ЦВА для чистого электрода (б) и модифицированного ВОГ-ПФД-SiW (а) видно, что нанесение композита на поверхность электрода повышает обратимость реакции. Отметим, что расстояния между анодными и соответствующими катодными пиками с увеличением



**Рис. 8.** ЦВА SPCE (а) и ЦВА SPCE + ВОГ $-\Pi\Phi$ Д-SiW (б) в растворе  $10^{-2}$  M K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] +  $10^{-2}$  M K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (в) зависимость тока в пике В' от скорости развертки потенциала (сплошная линия), аппроксимация точек линейной зависимостью (пунктирная линия), (г) зависимость ln( $I_{max}$ ) от ln(V).

скорости развертки потенциала изменяются всего от 30 до 80 мВ. Обратимость редокс-пиков В', а также близкая к линейной зависимость I<sub>max</sub> от скорости развертки потенциала (рис. 8в), также соответствуют контролируемому поверхностью электрохимическому процессу с участием медиаторного катализатора. Из билогарифмической зависимости (г) получена степень, равная 0.75, т.е.  $I \sim V^{0.75}$ . Этот результат аналогичен тому, что получен для гидрохинона. При диффузионном контроле токи в максимуме ШВА прямо пропоршиональны корню квадратному из скорости развертки потенциала. В процессе, контролируемом поверхностью (также известном как процесс, контролируемый адсорбцией) токи в пиках линейно пропорциональны скорости развертки потенциала [26]. Для редокс-реакций К<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/К<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и Q/HQ, протекающих на модифицированных новым композитом электродах, в качестве медиаторов выступают ПФД и ПОМ, закрепленные в пористой матрице, а гидрохинон или ферроцианид находится в электролите, который пропитывает

эту матрицу. Поэтому никаких диффузионных ограничений для подобных процессов быть не может. Кроме того, не исключается адсорбция растворенных частиц на модифицированном электроде. Если в билогарифмических координатах определить показатель степени при скорости развертки потенциала, то при его значении, равном 0.5 можно говорить о диффузионном контроле в соответствии с уравнением Рэндлса-Шевчика. Когда степень при V больше 1/2, речь идет об адсорбции [27], что само по себе играет большую роль для электрокатализа, в том числе и медиаторного. Если бы степень при V была бы равна единице, то можно было бы предположить, что обе редокс-пары (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и Q/HQ) прочно закрепляются на электроде и ведут себя аналогично редокс-активному композиту (рис. 4). Степени, равные 0.72 (для пары хинон/гидрохинон) или 0.75 (для пары ферро/феррицианид) скорее всего обязаны сочетанию двух факторов – адсорбции реагирующих частиц и наличию медиаторного катализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен новый композиционный материал на основе восстановленного оксида графена, полио-фенилендиамина и кремневольфрамовой кислоты. Композит проявляет редокс-активность в широком диапазоне потенциалов. Методом электрохимического импеданса показано, что сопротивление пленки полимера на 4-5 порядков выше, чем композита. За счет того, что композит сохраняет фарадеевскую псевдоемкость на изученном диапазоне потенциалов (~0.9 В), появляется возможность использовать его в качестве материала для суперконденсаторов. Кроме того, композит обладает выраженными свойствами медиаторного катализатора. При проведении модельных электрохимических редокс-реакций для пар хинон-гидрохинон и ферро-феррицианид на планарном электроде, покрытом новым композитом, реакции протекают с высокой обратимостью при поверхностном контроле медиаторной реакции. Новый материал хорошо зарекомендовал себя при работе с планарным электродом, что может впоследствии использоваться при создании катализаторов и датчиков на основе ВОГ-ПФД-SiW.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственных программ ИФХЭ РАН и ИПХФ РАН (номера государственной регистрации АААА-А19-119041890032-6 и АААА-А19-119071190044-3).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan, M. and Minteer, S.D., Redox polymers in electrochemical systems: From methods of mediation to energy storage, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 6, p. 1.

https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.03.003

- Brownson, D.A.C., Smith, G.C., and Banks C.E., Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis, *R. Soc. Open Sci.*, 2017, vol. 4, p. 171128. https://doi.org/10.1098/rsos.171128
- Wang, D., Liu, L., Jiang, J., Chen, L., and Zhao, J., Polyoxometalate-based composite materials in electrochemistry: state-of-the-art progress and future outlook, *Nanoscale*, 2020, vol. 12, p. 5705. https://doi.org/10.1039/C9NR10573E
- Bar-Cohen, Y., Chapter 8 Electroactive Polymers as Actuators, in Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition), Science and Technology, Woodhead Publish-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

ing in Materials, 2017, p. 319–352. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00008-4

- Sadakane, M. and Steckhan, E., Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts, *Chem. Rev.*, 1998, vol. 98, p. 219. https://doi.org/10.1021/cr960403a
- Sachdeva, S., Turner, J.A., Horan, J.L., and Herring, A.M., *The Use of heteropoly acids in proton exchange fuel cells*, in Bocarsly, A. and Mingos, D. (eds) Fuel Cells and Hydrogen Storage. Structure and Bonding, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, vol. 141, p. 115. https://doi.org/10.1007/430\_2011\_45
- Vernon, D.R., Meng, F., Dec, S.F., Williamson, D.L., Turner, J.A., and Herring, A.M., Synthesis, characterization, and conductivity measurements of hybrid membranes containing a mono-lacunary heteropolyacid for PEM fuel cell applications, *J. Power Sources*, 2005, vol. 139, p. 141. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.027
- Pisarevskaya, E.Y., Kolesnichenko, I.I., Averin, A.A., Gorbunov, A.M., and Efimov, O.N., A novel multifunctional composite based on reduced graphene oxide, poly-o-phenylenediamine and silicotungstic acid, *Synth. Met.*, 2020, vol. 270, p. 116596. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116596
- Pisarevskaya, E.Y., Klyuev, A.L., Averin, A.A., Gorbunov, A.M., and Efimov, O.N., One-pot electrosynthesis and physicochemical properties of multifunctional material based on graphene oxide, poly-ophenylenediamine, and silicotungstic acid, *J. Solid. State Electrochem*, 2020, vol. 25, p. 859. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04859-w
- Nipane, S.V., Mali, M.G., and Gokavi, G.S., Reduced Graphene Oxide Supported Silicotungstic Acid for Efficient Conversion of Thiols to Disulfides by Hydrogen Peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, no. 10, p. 3924.

https://doi.org/10.1021/ie404139z

- Nechvílová, K., Kalendová, A., and Stejskal, J., Anticorrosive properties of silicotungstic acid and phosphotungstic heteropolyacid in the paint films, *Koroze a* ochrana materialu, 2016, vol. 60, p. 122. https://doi.org/10.1515/kom-2016-0019
- Cui, M., Ren, S., Pu, J., Wang, Y., Zhao, H., and Wang, L., Poly(o-phenylenediamine) modified graphene toward the reinforcement in corrosion protection of epoxy coatings, *Corros. Sci.*, 2019, vol. 159, p. 108131.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108131

- Lan, H., Muslim, A., and Wang, L., Preparation of poly(o-phenylenediamine) nanoparticles with hydrolysed PEO<sub>45</sub>-b-PtBA<sub>35</sub> as template and its electrochemical properties, *Micro & Nano Letters*, 2020, vol. 15, no. 9, p. 618. https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0636
- Zhu, H., Wang, X.L., Liu, X. X., and Yang, X.R., Integrated Synthesis of Poly(o-phenylenediamine) Derived Carbon Materials for High Performance Supercapacitors, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 6524. https://doi.org/10.1002/adma.201202461
- Sivakkumar, S.R. and Saraswathi, R., Application of poly(o-phenylenediamine) in rechargeable cells, J. Appl.

*Electrochem.*, 2004, vol. 34, p. 1147. https://doi.org/10.1007/s10800-004-3302-8

- Kulesza, P.J. and Faulkner, L.R., Solid-state Electroanalysis of Silicotungstic Acid Single Crystals at an Ultramicrodisk Electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, p. 11878. https://doi.org/10.1021/ja00078a028
- Shanmugam, S., Viswanathan, B., and Varadarajan, T.K., Synthesis and characterization of silicotungstic acid based organic-inorganic nanocomposite membrane, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 275, p 105. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.009
- Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., and Dempsey, J.L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 2018, vol. 95, p. 197. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361
- Pisarevskaya, E.Y., Rychagov, A.Y., Gorbunov, A.M., Averin, A.A., Makarychev, Y.B., and Efimov, O.N., *Synth. Met.*, 2018, vol. 243, p. 1. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.05.006
- Biswas, S. and Drzal, L.T., Multilayered Nanoarchitecture of Graphene Nanosheets and Polypyrrole Nanowires for High Performance Supercapacitor Electrodes, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, no. 20, p. 5667. https://doi.org/10.1021/cm101132g
- Casado, N., Hernández, G., Sardon, H., and Mecerreyes, D., Current trends in redox polymers for energy and medicine, *Prog. Polym. Sci.*, 2016, vol. 52, p. 107.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.08.003

- 22. Ramya, R., Sivasubramanian, R., and Sangaranarayanan, M.V., Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors – Progress and prospects, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 101, p. 109. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.116
- Eckermann, A.L., Feld, D.J., Shaw, J.A., and Meade, T.J., Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254 p. 1769. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.023
- 24. Bott, A.W., Electrochemical Techniques for the Characterization of Redox Polymers, *Current Separations*, 2001, vol. 19, no. 3, p. 71.
- Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Bueno, P., Longo, E., and Bulhões, L.O.S., Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 452, p. 229. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00115-6
- Gosser, D.K., Jr., Cyclic Voltammetry—Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, VCH, N.Y., 1993, xi, 154 p., hardcover, DM 124.00, ISBN 3-527-28226-2
- Shayani-jam, H., Electrochemical study of adsorption and electrooxidation of 4,4'-biphenol on the glassy carbon electrode: determination of the orientation of adsorbed molecules, *Monatsh Chem*, 2019, vol. 150, p. 183.

https://doi.org/10.1007/s00706-018-2318-4

УДК 538.931

# ЗЕЕБЕК-ЭФФЕКТ В КОЛЛОИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ<sup>1</sup>

© 2021 г. Ю. Шикина<sup>*a*</sup>, В. Шикин<sup>*b*, \*</sup>

<sup>а</sup> Междисциплинарная лаборатория по нанометрии и супрамолекулярной организации, Нанонауки и инновации для материалов в области медицины и энергетики, Комиссариат ядерной энергетики, Национальный центр научных исследований, Университет Париж-Сакле, Центр ядерных исследований Сакле, Жиф-Сюр-Иветт, F-91191 Франция

<sup>b</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

\**e-mail: shikin@issp.ac.ru* Поступила в редакцию 01.09.2020 г. После доработки 27.02.2021 г. Принята к публикации 24.03.2021 г.

Предложен формализм, сопрягающий информацию о термоэлектрическом эффекте Зеебека в хорошо проводящих средах и родственном термодиффузионом процессе Соре в нейтральных растворах. Обсуждаются причины двухэтапности в развитии эффекта Зеебека для стабилизированных коллоидных электролитов. В "начальной стадии" (Initialstate) речь идет о термодиффузионных явлениях в собственном (стабилизирующем) электролите. Следующий, "вторичный этап" (Steadystate) возникает с началом осязаемого термодиффузионного перемещения малоподвижных коллоидов. Показано, каким образом квазинейтральные коллоиды способны принимать участие в формировании поля Зеебека на "начальной стадии" и на "вторичном этапе" термоэлектрической кинетики. Предсказания качественно верно отвечают действительности. Отмечено сходство между формальными свойствами эффекта Зеебека в разбавленных электролитах при наличии в растворе градиента температуры и эффектом Холла в слабо легированном полупроводнике, возмущенном скрещенными магнитным и электрическим полями.

**Ключевые слова:** термоэлектричество, разность потенциалов, коллоидные частицы, стабилизирующий электролит, ядро многозарядного коллоида, дебаевская длина экранирования

DOI: 10.31857/S0424857021090085

# **ВВЕДЕНИЕ**

В работе [1] водная феррожидкость, содержащая стабилизированные коллоидные частицы и ферро/феррисионид редокс — добавки, была использована при заполнении жидкой термоэлектрической ячейки альтернативой стандартному электролитному раствору. Процедура стабилизации дает возможность избежать коагуляции в **DLVO**-коллоидной фракции раствора. Как показано Дерягиным и Ландау [2] (в дальнейшем и авторами книги [3], что послужило основанием для абревиатуры DLVO), наличие дебаевских экранирующих оболочек вокруг каждого из заряженных DLVO-коллоидов порождает отталкивание между ними на дебаевских расстояниях  $\lambda_0$ , препятствующее коагуляции примесной фракции.

Особенно наглядны проявления стабилизации разбавленных DLVO-растворов (так здесь и ниже мы называем для краткости несимметричный полиэлектролит с DLVO-коллоидными частицами в качестве примесной фракции раствора) в области

$$n_{\odot}R^{3} \ll 1, \quad R = (R_{0} + \lambda_{0}), \quad (1)$$

где  $n_{\odot}$  — объемная плотность растворенных частиц,  $R_0$  — затравочный радиус DLVO-коллоида,  $\lambda_0$  — характерная длина экранирования за счет конечной плотности подвижных носителей собственного электролита. В условиях (1) стабилизированный DLVO-раствор остается однородным, что важно для приложений и трактовки происходящего в разреженном газе коллоидов.

Как и все примеси, коллоиды увлекаются тепловым потоком, перемещаясь от нагретого края кюветы с раствором к холодному (эффект Соре). Прямые его наблюдения осложнены необходимостью мер по стабилизации. В результате термодиффузионные перемещения коллоидных частиц удается наблюдать лишь в связке с эффектом Зеебека для стабилизирующего электролита.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.



**Рис. 1.** Схема ячейки для измерения эффекта Зеебека в плоской кювете с электролитом. Электролит  $A_{\pm}$  содержит две проводящие компоненты:  $A_{+}$  и  $A_{-}$ . Температуры связаны неравенством  $T_1 > T_2$ , чтоы избежать эффектов конвекции в объеме жидкого электролита. Вольтметр (по определению) имеет бесконечное входное сопротивление.

Разные значения транспортных коэффициентов заряженных составляющих раствора ведут к нарушению его локальной нейтральности, создавая предпосылки для развития зеебек-эффекта в объеме стабилизирующего электролита (электрическая разность потенциалов кинетического происхождения; ферромагнитные и редокс-свойства стабилизирующей части электролита здесь не важны). При этом, согласно данным [1], коллоиды, являясь в DLVO-представлении нейтральными, влияют на зеебек-электростатику в меру объемной плотности коллоидной фракции раствора. Возможные причины такого влияния обсуждаются в данной работе.

# 1. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ (INITIALSTATE) РАЗВИТИЯ ЭФФЕКТА ЗЕЕБЕКА В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ

При наличии градиента температуры в растворе возникают потоки двух типов: транспорт собственных ионов стабилизирующего электролита и термодиффузионное перемещение газа коллоидов. Источником электрических полей в неоднородно нагретом коллоидном растворе является стандартный зеебек-эффект в стабилизирующем электролите. Для того, чтобы понять, где при этом в "начальной стадии" оказывается важной конечная плотность  $n_{\odot}$  нейтральных и неподвижных коллоидов, обратимся к расчетным деталям зеебек-эффекта в стабилизирующем электролите.

А. Предваряя изложение содержания самой задачи, определим ее место в общей феноменологической теории термоэлектрических явлений. Речь идет о законе Ома, записанном в форме (см. [4], § 25)

$$\vec{j} = \sigma \left( \vec{E} - \beta \nabla T \right). \tag{2}$$

Здесь  $\sigma$  — обычная проводимость,  $\vec{E}$  — напряженность электрического поля в объеме проводника,  $\beta$  — его феноменологическая тепловая характеристика.

### В терминах (2) интересующая нас электроди-

вижущая сила  $V_{\text{Seeb}}^{\text{max}}$  (максимальный эффект Зеебека на концах термопары в состоянии без результирующего тока) равна

$$V_{\text{Seeb}}^{\text{max}} = \int_{T_1}^{T_2} (\beta_1 - \beta_2) dT, \qquad (3)$$

определяя масштаб эффекта Зеебека в силовом сценарии термоэлектрической кинетики. Мы называем сценарий (2), (3) силовым, так как формула (3) не содержит диффузионных вкладов в опре-

деление  $V_{\text{Seeb}}^{\text{max}}$ . Разница между силовым и электродиффузионным сценариями формирования эффекта Зеебека поясняется в Приложении на более "прозрачном" (упрощена геометрия, известны все константы) примере возникновения холловской разности потенциалов (аналог эффекта Зеебека в поле сил Лоренца) в собственном полупроводнике, помещенном в скрещенные магнитное и электрическое поля (см. [4], § 21).

В термоячейке [1] стыкуются не два, а три "провода": металлический с константой  $\beta_{met}$  и два электролитных с разными значениями  $\beta_{\pm}$  (см. рис. 1, поясняющий определение каналов, участвующих в формировании поля Зеебека). Одна из возможностей говорить о поле Зеебека в электролитах, оставаясь в русле общих представлений о его происхождении, связана с процедурой усреднения характеристик электролита до уровня, позволяющего использовать эффективное значение  $\beta_{\rm eff}$  ( $\beta_+$ , $\beta_-$ ) в качестве единого параметра электролитного канала. Реализация такого "силового" сценария в условиях "начальная стадия" для коллоидного электролита излагается ниже.

Б. По аналогии с (2) имеем:

$$j_{+} = \sigma_{+} \left( E - \beta_{+} \nabla T \right), \tag{4}$$

$$j_{-} = \sigma_{-} \left( E - \beta_{-} \nabla T \right). \tag{5}$$

Здесь  $\sigma_+$  — проводимость в  $j_+$  канале,  $\sigma_-$  проводимость в  $j_-$  канале. Раздельное существование потоков  $j_+$  и  $j_-$  с едиными силовыми полями, их возбуждающими, типично для линейного транспорта в полупроводниках. Показателен в этом смысле эффект Холла для собственных полупроводников, где само его существование определяется разностью  $(j_+ - j_-)$  (см. Приложение).

Продолжая тему, находим, что термопара, содержащая металл и собственный полупроводник с носителями разных знаков и разными повижностями допускает единообразное определение силового эффекта Зеебека в следующей форме.

Полный ток

$$j_{+} + j_{-} = (\sigma_{+} + \sigma_{-}) E - (\sigma_{+}\beta_{+} + \sigma_{-}\beta_{-}) \nabla T$$
 (6)  
или

$$j_{+} + j_{-} = \left(\sigma_{+} + \sigma_{-}\right) \left[ E - \frac{\left(\sigma_{+}\beta_{+} + \sigma_{-}\beta_{-}\right)}{\left(\sigma_{+} + \sigma_{-}\right)} \nabla T \right].$$
(7)

Сравнивая (2) и (7), имеем

$$\beta_{\rm eff} = \frac{\left(\sigma_+\beta_+ + \sigma_-\beta_-\right)}{\left(\sigma_+ + \sigma_-\right)},\tag{8}$$

что и требовалось засвидетельствовать.

Резюмируя, можно сказать, что термопара, содержащая металл и собственный полупроводник с носителями разных знаков (а также разными подвижностями) допускает единообразное определение силового эффекта Зеебека в форме

$$V_{\text{Seeb}}^{\max} = \int_{T_1}^{T_2} (\beta_{\text{met}} - \beta_{\text{eff}}) dT.$$
(9)

Формула (9) в полной мере относится и к разбавленным, коллоидным электролитам, электрически активная часть которых обладает свойствами собственного электролита. Стабилизирующая основа этих заряженных растворов должна быть именно "собственной", обеспечивая образование дебаевских нейтрализующих оболочек вокруг каждого из DLVO-коллоида.

**В.** Традиционно эффект Зеебека в разбавленных электролитах трактуется в электродиффузионной манере с упором на существование эффекта Соре в нейтральных разбавленных растворах. Формальной основой при этом является выражение для тока  $\vec{j}$  в форме

$$\vec{j}_{\pm} = \alpha_{\pm} \nabla \mu_{\pm} - \beta_{\pm} \nabla T \tag{10}$$

из линейной неравновесной термодинамики (см. [5-7] § 59). Здесь  $\mu_{\pm}$  имеет смысл электрохимического потенциала подвижных частиц, т.е. содержит диффузионную составляющую и предположение о выполнении соотношений Эйншейна между подвижностями и коэффициентами диффузии зарядов, принимающих участие в формировании потоков.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

Разница между сценариями (2) и (9) хорошо видна при наличии информации о релаксационных процессах установления стационарных потоков, поддерживающих поле Зеебека (см. обзоры [8, 9]). В рамках стационарных измерений, представленных, к примеру, данными [1], уловить эту разницу сложно. Хотя формально — она весьма существенна (см. дискуссию по теме в Приложении).

Схема (9), (8) дает возможность разобраться с участием нейтральных DLVO-коллоидов в формировани эффекта Зеебека на "начальной стадии". Эта фракция влияет на проводимость компонент, причем по разному для  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$ . Согласно [10], DLVO-коллоиды участвуют в эффективной проводимости раствора, сопрягаясь потоками с объемом на границах дебаевских оболочек. Сами оболочки содержат смесь противоионов разного знака, причем одна из компонент (для определенности,  $j_+$  со знаками зарядов, обратными заряду Z центрального ядра) представлена в оболочке с избытком по сравнению с ее объемным значением. Другая  $j_-$ , напротив, сильно обеднена по сравнению с объемом. В результате

$$\tilde{\sigma}_{+}(n_{\odot}) = \sigma_{0}^{+} \left[ 1 + 4\pi R^{3} n_{\odot} \frac{(\gamma_{+} - 1)}{(\gamma_{+} + 2)} \right], \qquad (11)$$
$$\gamma_{+} = \sigma_{\odot}^{+} / \sigma_{0}^{+} > 1,$$

$$\tilde{\sigma}_{-}(n_{\odot}) = \sigma_{0}^{-} \left[ 1 + 4\pi R^{3} n_{\odot} \frac{(\gamma_{-} - 1)}{(\gamma_{-} + 2)} \right],$$
(12)  
$$\gamma_{-} = \sigma_{\odot}^{-} / \sigma_{0}^{-} < 1,$$

где  $\sigma_{\odot}^-$  и  $\sigma_{\odot}^+$  – эфективные проводимости дебаевских оболочек.

Независимые измерения [1] эффективной проводимости  $[\tilde{\sigma}_+(n_{\odot}) + \tilde{\sigma}_-(n_{\odot})]$  указывают на ее линейный рост в функции от плотности коллоидов  $n_{\odot}$ 

$$\frac{\left[\tilde{\sigma}_{+}\left(n_{\odot}\right)+\tilde{\sigma}_{-}\left(n_{\odot}\right)\right]-\left(\sigma_{0}^{+}+\sigma_{0}^{-}\right)}{\left(\sigma_{0}^{+}+\sigma_{0}^{-}\right)} \propto n_{\odot}, \qquad (13)$$

факт, содержащийся в определениях (11), (12) (см. также вставку относительно проводимости к рис. 2). Что касается разделения компонент  $\tilde{\sigma}_+(n_{\odot})$  и  $\tilde{\sigma}_-(n_{\odot})$  на основе (11), (12) и (7), (8) это пока технически затруднительно за отсутствием независимой информации о константах  $\beta_+,\beta_$ из (7), (8) (экспериментальная информация [1] относительно  $\beta_{\rm eff}$  (8) недостаточна для этой цели).

Тем не менее, основной экспериментальный факт из [1], чувствительность зеебек-эффекта в состоянии "начальная стадия" к плотности  $n_{\odot}$ 



**Рис. 2.** Относительная величина зеебек-эффекта для его "начальной стадии" в функции от концентрации коллоидных частиц  $\phi$ . Сам эффект  $S_e^{\text{init}}(\phi)$  нормирован на его значение при  $\phi = 0$  (обозначения из [1]). На вставке сверху – проводимость  $\sigma_{NP}$  коллоидного электролита в функции от  $\phi$ . Очевидна линейная зависимость  $\sigma_{NP}(\phi)$ . Левая вставка снизу дает представление о величине  $S_e^{\text{init}}(\phi = 0)$  для разных средних температур кюветы с электролитом.

нейтральных коллоидов, находит свое объяснение в рамках нашего формализма. Это происходит в меру чувствительности величины  $\beta_{eff}$  (8) к проводимостям  $\sigma_{\pm}$ , зависящим через (11), (12) от  $n_{\odot}$ . Данные [1] о проводимости и эффекте Зеебека в разбавленных коллоидных растворах собраны на рис. 2. На вставке к этому рисунку фиксируется линейный рост проводимости в функции от плотности коллоидных частиц (подтверждение предсказаний формулы (13)). Основная часть рис. 2 демонстрирует линейный рост эффекта Зеебека в функции от  $n_{\odot}$  в состоянии "начальная стадия". Качественное объяснение этого эффекта и определяет содержание данного раздела.

# 2. ВТОРИЧНЫЙ ЭТАП (STEADYSTATE) ДЛЯ ТЕРМОДИФФУЗИИ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ

На "вторичном этапе", когда становится осязаемой конечность подвижности DLVO-кластеров, намечается вопрос о силах электростатического происхождения, соучаствующих в формировании термодиффузионного движения коллоидов. В средней части кюветы с однородным полем Зеебека (аналогия с (P12) из Приложения) такие силы не возникают. На ее периферии DLVO-диполи стремятся попасть в зону с повышенным значением  $\nabla E \neq 0$ . И, что особенно интересно, взаимодействуя с границей, DLVO-кластеры теряют интегральную нейтральность. Во всяком случае, так ведет себя дебаевский кластер (ион, окруженный дебаевской шубой) в задаче о силе изображения для заряженного комплекса вблизи плоской границы с разными значениями диэлектрической постоянной. Ее обсуждение оказывается критически важным не только для понимания деталей эффекта Зеебека в состоянии "вторичный этап" DLVO-коллоидного раствора, но и всей проблемы термоэлектрических явлений в симметричных (несимметричных) полиэлектролитах.

А. Известная задача о пондеромоторной силе F(z) (силе изображения), действующей на заряд вблизи плоской границы с разными значениями диэлектрической постоянной, решается в предположении, что в объеме жидкости электропотенциал  $\varphi(\vec{r})$  является гармонической функцией координат [4], §7. Функция Грина  $G_{\epsilon}(r - r')$  такой задачи является решением уравнения

$$\Delta G_{\epsilon} \left( r - r' \right) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \delta \left( r - r' \right) \tag{14}$$

и отвечает потенциалу точечного заряда, расположенного в произвольной точке однородного пространства с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ .

Определению силы  $F_{\epsilon}(z)$  предшествует решение интегрального уравнения на объемную плот-

ность зарядов  $\rho(x - x', y - y', z)$  с гриновской функцией (14) и граничными условиями

$$\epsilon_1 E_n^{(1)} = \epsilon_2 E_n^{(2)},\tag{15}$$

где  $E_n^{(1)}$  и  $E_n^{(2)}$  — суть нормальные компоненты электрических полей вдоль границы раздела с разными значениями диэлектрических постоянных  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , отстоящей от положения затравочного заряда Q на расстоянии z.

Пондеромоторная сила  $F_{\epsilon}(z)$  возникает как следствие взаимодействия точечного заряда Q с поверхностными зарядами  $\sigma(x, y)$ , расположенными вдоль границы раздела в связи с требованием (15). Ее значение оказывается равным

$$F_{\epsilon}(z) = \frac{Q^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)z^2}.$$
 (16)

Значение  $\epsilon_1$  отвечает среде, в которой находится пробный заряд, знак ( $\epsilon_1 - \epsilon_2$ ) > 0 отвечает отталкиванию ( $F_{\epsilon}(z) > 0$ ).

Наличие силы  $F_{\epsilon}(z)$  (16) влияет на свойства поверхностного натяжения в симметричных электролитах. Ионы обоих знаков отталкиваются от свободной поверхности жидкости, создавая поверхностный дефицит  $n_s$ 

$$n_s = n_0 \int_0^\infty \left[ \exp\left(zF_\epsilon\left(z\right)/T\right) - 1 \right] dz \tag{17}$$

в распределении ионной плотности. Его наличие приводит к наблюдаемой перенормировке поверхностного натяжения границы пар/заряженная жидкость (см. [11–13]). Вычисления (17) в явном виде, с учетом (16), обнаруживают расходимость интеграла на больших z, чего не может быть в действительности.

Выход из положения обозначен в работах [11, 12]. Авторы обратили внимание на то, что в электролите функция Грина должна определяться не уравнением (14), а быть адекватной определениям (18)–(20), называемым в литературе задачей Пуассона–Дебая [13]. В этой задаче решается уравнение

$$\Delta \varphi = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma(r), \quad \sigma(r) = |e|[n_+(r) - n_-(r)], \quad (18)$$

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp[e_{\pm}\varphi(r)/T], \qquad (19)$$

$$r\phi(r)_{|r\to 0} \to Ze, \quad \phi(r)_{|r\to\infty} \to 0.$$
 (20)

Здесь Ze — затравочный заряд в начале сферической системы координат,  $\varphi(r)$  — локальное значение электропотенциала,  $n_{\pm}(r)$  — плотности зарядов в стабилизирующем электолите,  $\epsilon$  — его диэлектрическая постоянная,  $n_0$  — равновесная плотность зарядов вдали от заряженного центра.

Ориентируясь на (18)-(20), надо менять гармоническую функцию Грина (14) на дебаевскую  $G_{\text{Deb}}(r-r')$ 

$$G_{\epsilon}(r-r') \rightarrow G_{\text{Deb}}(r-r').$$
 (21)

При этом, согласно [11, 12], сила изображения  $F_{WO}(z)$  имени Вагнера—Онсагера принимает вид

$$F_{\rm WO}(z) \simeq F_{\epsilon}(z) \exp\left(-\frac{2z}{\lambda_0}\right),$$
 (22)

обеспечивая сходимость интеграла (17).

Перефразируем результат (22) для нужд DLVOкластерной электростатики. Это нейтральное образование, приближаясь к границе раздела из объема электролита, должно приобретать конечный заряд, экспоненциально "оголяясь" в области  $(z - R_0) < \lambda_0$ . Необходимость коррекции показателя экспоненты (22):  $z/\lambda_0 \rightarrow (z - R_0)/\lambda_0$  – диктуется конечностью размеров коллоида  $R_0 \neq 0$ , где  $R_0$  – из (1). Подробно ее детали обсуждаются в серии работ Ошимы. Последняя из них (со ссылками на предыдущие) за номером [14] – представлена в списке литературы. Пояснения к эффекту Вагнера–Онсагера–Ошимы собраны в подписи к рис. 3.

Б. Соображения Вагнера–Онсагера (21), (22) о появлении конечной заряженности DLVO-кластеров вблизи границы раздела могут иметь отношение к наблюдаемому в [1] резкому спаду поля Зеебека при переходе от "начальной стадии" к "вторичному этапу" при малых значениях обогащения раствора коллоидной фракцией *n*<sub>0</sub>. С этой целью будем рассматривать аккумуляционный слой на бордюре кюветы по завершении "начальной стадии" процесса ("исходный аккумуляционный слой") границей металл-электролит для коллодиов, дрейфующих к бордюру из объема электролита. Это означает, что сила Вагнера-Онсагера (22) будет иметь для них знак притяжения, способствуя внедрению заряженных коллоидов в "исходный аккумуляционный слой". Важно, что заряд коллоидов противоположен заряду быстрых противоионов, формирующих "исходный аккумуляционный слой". Именно быстрые противоионы уходят из ядер заряженных коллоидов на стадии стабилизации раствора. Они же формируют "исходный аккумуляционый слой". А медленные коллоиды подтягиваются к металлизированному, "исходному аккумуляционному слою" силами Вагнера-Онсагера, нейтрализуя частично аккумуляционный слой быстрых противоионов. Реально происходящее с "падением" напряжения Зеебека из [1] представлено на рис. 4.



**Рис. 3.** Два положения DLVO-коллоида относительно металлизированнорго аккумуляционного слоя противоионов на краю кюветы (представлено его геометрическим положением). (а) Центр коллоида находится вдали от фиксированной геометрической границы слоя; коллоид интегрально нейтрален. (б) Коллоид приблизился к металлической границе, так что внешняя часть его экранирующей шубы начинает касаться аккумуляционного слоя; коллоид в таком положении начинает, согласно (22), эффективно терять нейтральность и взаимодействовать с границей, нейтрализуя часть аккумуляционного заряда.



**Рис. 4.** Начальная стадия для поля Зеебека в состоянии Steadystate и малых значениях плотности коллоидов  $\phi$ . Красные символы отвечают данным для коллоидов с относительно большими значениями затравочного заряда  $Z \ge 50$ . Здесь явно присутствует эффект Вагнера—Онсагера—Ошимы с происхождением, качественно представленным на рис. 3. Синий набор точек дает инфомацию об эффекте Зеебека для коллоидов с  $Z \ge 1$ . Для них эффект Вагнера—Онсагера—Ошимы близок к нулю (относительное значение эффекта Зеебека для разбавленного коллоидного электролита в состоянии Steadystate практически не зависит от  $\phi$ ).

### выводы

Предложен формализм, сопрягающий информацию о термоэлектрическом эффекте Зеебека в хорошо проводящих средах с родственным термодиффузионным процессом Сорета в нейтральных растворах.

Обсуждаются причины двухэтапности в развитии эффекта Зеебека для стабилизированных коллоидных электролитов. Показано, что в начальной стадии речь идет о термодиффузионных явлениях в собственном (стабилизирующем) электролите. Следующий, "вторичный этап" возникает с началом осязаемого термодиффузионного перемещения малоподвижных DLVO-коллоидов.

Прослежено, каким образом квазинейтральные DLVO-коллоиды способны принимать участие в формировании поля Зеебека на его "начальной стадии". Разреженный газ коллоидов, обладающих аномально большой поляризуемостью за счет экранирующих оболочек, охватывающих каждый из них (коллоидов), влияет на диэлектрическую постоянную стабилизирующего электролита. Этого достаточно для участия фракции коллоидов в формировании поля Зеебека, что и наблюдается экспериментально [1].

В начальной стадии "вторичного этапа" термоэлектрической кинетики обращает на себя внимание резкое падение поля Зеебека, связанного с образованием аккумуляционного слоя на бордюре кюветы по завершении "начальной стадии" процесса ("исходный аккумуляционный слой"). В предлагаемом объяснении учитывается эффект Вагнера-Онсагера относительно поведения квазинейтрального коллоида вблизи границы металл/электролит. Находясь вблизи такой границы подвижный коллоид должен терять свою нейтральность, добавляя в "исходный аккумуляционный слой" заряды обратного знака. Суммарный заряд аккумуляционного слоя резко уменьшается, что и наблюдается экспериментально как падение поля Зеебека. Предсказания качественно верно отвечают наблюдениям [1].

Отмечено сходство между свойствами эффекта Зеебека в разбавленных электролитах при наличии в растворе градиента температуры и эффектом Холла в слабо легированном полупроводнике, возмущенном скрещенными магнитным и электрическим полями. Это дает возможность трактовать электродиффузионную версию эффекта Зеебека в холловских терминах.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Эффект Холла является одной из базисных методик в определении кинетичесих характеристик различных проводящих сред. В существующем виде используется силовая трактовка явления

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

### (см. [4] § 21). Для оценки измеряемого холловско-

го поля  $E_{\rm H}^{x}$  достаточно приравнять его значение величине силы Лоренца  $F_{\rm Lor}$ , действующей на свободные носители в объеме проводника

$$E_{\rm H}^{x} = F_{\rm Lor}^{x}, \quad F_{\rm Lor}^{x} = \frac{e}{c} \left( v_{y}^{+} - v_{y}^{-} \right) H_{z},$$
 (P1)

где  $v_y^{\pm}$  – транспортные скорости электронов и дырок вдоль OY,  $H_z$  – магнитное поле вдоль OZ (для корреляции с эффектом Зеебека в собственном электролите речь идет о собственном полупроводнике, где, как отмечалось в основном тексте, числа электронов и дырок равны между собой).

Выражение (P1) приближенно. В действительности стационар вида (P1) возникает в условиях, когда на краях  $x = \pm d$  ограниченного проводящего канала под действием силы Лоренца  $F_{Lor}^x$  возникают  $\pm$  аккумуляционные слои, кулоновское поле которых компенсирует до стационарных пределов действие силы Лоренца. Этот стационар определяется не требованием (P1), а условием  $j_x = 0$  по направлению, ограничивающему размеры канала. В развернутом виде имеем

$$ej_x^{\pm} = \sigma_{xx}^{\pm} \nabla \mu^{\pm} = 0, \qquad (P2)$$

$$\mu^{\pm} = \pm e\phi(x) + F_{\rm Lor}^{\pm} x + T \ln(n^{\pm}/n_0), \qquad (P3)$$

$$F_{\text{Lor}}^+ = \frac{e}{c} \left( v_y^+ \right) H_z, \quad F_{\text{Lor}}^+ = \frac{e}{c} \left( v_y^- \right) H_z. \tag{P4}$$

Здесь  $\sigma_{xx}^{\pm}$  — диагональная часть проводимости электронного и дырочного газов в магнитном поле, *T* — температура,  $\varphi(x)$  — локальный электропотенциал в толще полупроводника, химическая часть электрохимического потенциала  $\mu^{\pm}$  записана для классического газа электронов с равновесной плотностью  $n_0 = n_0^+ = n_0^-$ . О знаках: сила Лоренца одинакова для плюсов и минусов ( в случае минуса знак меняется дважды: за счет скорости и за счет знака заряда), а знаки  $e\varphi(x)$  разные для разных зарядов.

Более детально:

$$T\nabla\zeta_{+} + F_{\text{Lor}}^{+} + e\nabla\varphi = 0, \quad \nabla\zeta_{\pm} = \ln\left(\frac{n^{\pm}}{n_{0}}\right), \quad (P5)$$

$$T\nabla\zeta_{-} + F_{\rm Lor}^{-} - e\nabla\varphi = 0. \tag{P6}$$

Их разность и сумма

$$2e\nabla\varphi + \left(F_{\text{Lor}}^{+} - F_{\text{Lor}}^{-}\right) + T\left(\nabla\zeta_{+} - \nabla\zeta_{-}\right) = 0, \quad (P7)$$

$$T\left(\nabla\zeta_{+}+\nabla\zeta_{-}\right)+\left(F_{\rm Lor}^{+}+F_{\rm Lor}^{-}\right)=0.$$
 (P8)

Очевидно, условие стационарности (Р7) не сводится к требованию (Р1). Представляя плотности *n*<sub>+</sub> в форме

$$n_{+} = n_0(x) + \delta n(x), \quad n_{-} = n_0(x) - \delta n(x),$$
 (P9)

линеаризуя (Р7) по  $\delta n/n_0$ , так что

$$2T\frac{\delta n(x)}{n_0} \simeq 2\varphi + \left(F_{\rm Lor}^+ - F_{\rm Lor}^-\right)x,\tag{P9a}$$

и загоняя (P9a) в уравнение Пуассона, имеем граничную задачу на  $\varphi(x)$  о равновесии в холловском канале шириной 2*d* 

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \delta n, \quad -d \le x \le +d$$
(P10)

с δ*n* из (Р9а) и константой ε, имеющей смысл эффективной диэлектрической постоянной раствора (полупроводника).

Уравнение (Р10) нуждается в содержательных граничных условиях. Силы Лоренца создают аккумуляционные слои, появление которых генерирует потенциал  $\varphi(x)$  внутри проводящей пластины толщиной 2*d*. За пределами полупроводника электрическое поле должно пропадать. Этого можно достичь, если

$$\varphi(x) = -\varphi(-x), \quad \varphi'(x)_{|\pm d} = 0.$$
 (P10a)

Возвращаясь к уравнению (Р10), полагаем

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + \delta\varphi(x), \qquad (P11)$$

с частным интегралом

$$\phi_0(x) = \frac{1}{2} \left( F_{\text{Lor}}^+ - F_{\text{Lor}}^- \right) x.$$
(P12)

Однородное поле  $\nabla \phi_0$  занимает почти все пространство кюветы за исключением краевых областей размерами порядка дебаевских длин, где сосредоточены заряды, формирующие свойства потенциала  $\phi(x)$ , а значит и поведение  $\delta \phi(x)$ 

$$\frac{d^2\delta\phi}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_0^2}\delta\phi, \quad \lambda_0^{-2} = \frac{4\pi e^2 n_+}{\epsilon T},$$
(P13)

$$\dot{\varphi_0}(\pm d) + \delta \varphi'(\pm d) = 0, \quad \delta \varphi(x) = -\delta \varphi(-x), \quad (P14)$$

где  $\lambda_0$  — стандартная дебаевская длина, содержащая плотность свободных носителей собственно-го полупроводника.

Отсюда

$$\delta \varphi(x) = \delta \varphi(d) \operatorname{sh}(x/\lambda_0),$$
  

$$\delta \varphi(+d) = \lambda_0 \varphi'_0(+d), \quad 0 \le x \le d.$$
(P15)

Здесь  $\phi'_0(d)$  – из (P12).

Формулы (P11)–(P15) дают возможность обсудить разницу между предсказаниями (P1) и реальным положением дел в определении эффекта Холла. Если имеется возможность обнаруживать действие силы Лоренца на подвижную систему зарядов в объеме среды (для определенности в центре канала конечной толщины 2*d*), она действительно генерирует поле  $\phi'_0$  (P12), совпадающее с полем (P1) с точностью до двойки. Но холловская герметрия измерений дает возможность следить за кулоновским полем не в центре проводящего канала, а на его границах ±*d*. В этих точках общее холловское поле, возбуждаемое силами Лоренца, должно иметь нулевое значение (согласно условию (P14)). Наблюдаемым оказывается холловский потенциал  $V_{\rm H}$ . Согласно (P11), (P12), (P15) он равен

$$V_{\rm H} = \left(F_{\rm Lor}^+ - F_{\rm Lor}^-\right) d \left[\frac{\lambda_0}{d} \operatorname{sh}\left(\frac{d}{\lambda_0}\right) + \frac{1}{2}\right]. \tag{P16}$$

Очевидно, в оценку  $V_{\rm H}$  серьезно вмешивается экранирующий параметр  $d/\lambda_0$ , существование которого при работе со слабо проводящими средами рассуждения (P1) не принимают во внимание.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана исследовательской и инновационной программой Европейского Союза Horison 2020 в рамках грантового соглашения № 731976 (MAGENTA).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Salez, T.J., Huang, B.T., Rietjens, M., Bonetti, M., Wiertel-Gasquet, C., Roger, M., Filomeno, C.L., Dubois, E., Perzynski, R., and Nakamae, S., Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 9409.
- Дерягин, Б., Ландау, Л. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1941. Т. 11. С. 802. [Deryagin, B. and Landau, L., The theory of highly charged lyophobic sols and sticking together of highly charged particles in electrolyte solutions, *J. Exp. Theor. Physics* (in Russian), 1941, vol. 11, p. 802.]
- 3. Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948. 218 p.
- 4. Ландау, Л., Лифшиц, Е. Электродинамика сплошных сред. Москва: Гос. тех. издат, 1957. 532 с. [Landau, L. and Livshitz, E., *Electrodynamics of the continuous media* (in Russian), Moscow: Gos. Tech. Izdat, 1957. 532 p.]
- De Groot, S. and Masur, P., Non equilibrium Thermodynamics, 1962, Amsterdam: North-Holland, 1962. 510 p.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

536

- Agar, J.I., *Thermogalvanic Cells*, Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, N.Y.: Interscience, 1963. p. 31–121.
- Ландау, Л., Лифшиц, Е. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 734 с. [Landau, L. and Livshitz, E., *Hydrody*namics (in Russian). Moscow: Nauka, 1986. 734 p.]
- 8. Martin, Z., Bazant, Z., Thornton, K., and Ajdari, A., Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems, *Phys. Rev. E*, 2004, vol. 70, p. 021506.
- Levchenko, A., Meghov-Deglin, L., Chikina, I., and Shikin, V., Capacitance Volt–Farad Characteristics of Metal-Insolator Semiconductor Structures, *FNT*, 2019, vol. 45, p. 965.
- 10. Chikina, I., Shikin, V., and Varlamov, A., The Ohm Law as an Alternative for the Entropy Origin Nonlin-

earities in Conductivity of Dilute Colloidal Polyelectrolytes, *Entropy*, 2020, vol. 22, p. 225.

- 11. Wagner, C., Die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen, *Phys. Z.*, 1924, vol. 25, p. 474.
- Onsager, L. and Samaras, N., The surface tension of Debye-Hückel electrolytes, J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, p. 528.
- Ландау, Л., Лифшиц, Е. Статистическая физика. M.: Наука, 1995. 605 с. [Landau, L. and Livshitz, E., Statistical Physics (in Russian). Moscow: Nauka, 1995. 605 p.]
- 14. Ohshima, H., Electrostatic interaction between a sphere and a planar surface: Generalization of point-charge/surface image interaction to particle/surface image interaction, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, vol. 198, p. 42.

УДК 544.23.022+544.236.2

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ MgO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>1</sup>

© 2021 г. А. А. Расковалов<sup>а, \*</sup>, Н. С. Саетова<sup>b</sup>, М. И. Власов<sup>a</sup>, Б. Д. Антонов<sup>a</sup>

<sup>а</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия <sup>b</sup>Вятский государственный университет, Киров, Россия \*e-mail: other@e1.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 09.03.2021 г. Принята к публикации 12.03.2021 г.

В работе методом закаливания расплава получены стекла состава  $xMgO-yP_2O_5 - (100 - x - y)V_2O_5$  с x = 1-5 и y = 5, 10 и 15 мол. %. Аморфное состояние полученных образцов подтверждено методом рентгенофазового анализа. Плотности стекол определены пикнометрическим способом. Введение 1 мол. % оксида магния в состав стекла приводит к резкому снижению плотности, дальнейшее увеличение концентрации оксида магния сопровождается постепенным ростом плотности. Электропроводность стекол измерена двумя методиками: на постоянном токе и с помощью импедансной спектроскопии. Сопоставление результатов измерений позволило сделать вывод об электронной природе проводимости. Температурная зависимость электропроводности стекол линейна в координатах Аррениуса. Для составов с y = 10 и 15 мол. % зависимость электропроводности от содержания оксида магния (x) проходит через максимум при x, равном 1 мол. %. Для построения модели стекла была использована процедура самосборки при помощи метода молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Анализ полученных конфигураций показал наличие небольшого максимума концентрации 4-координированного окружения ванадия по ванадию при 1 мол. % содержании MgO в разрезе  $xMgO-10P_2O_5-(90 - x)V_2O_5$ , что можно рассматривать как одно из объяснений максимума электропроводности.

Ключевые слова: ванадатные стекла, оксид магния, электропроводность, молекулярная динамика, непостоянное поле сил

DOI: 10.31857/S042485702109005X

# введение

Среди аморфных материалов, обладающих электрической проводимостью, наибольшее распространение получили материалы, в которых в качестве стеклообразующего оксида выступает оксид фосфора. В первую очередь, это обусловлено высокой стеклообразующей способностью оксида фосфора в сочетании как с щелочными оксидами [1-3], так и оксидами металлов с переменной валентностью [4-6]. Наиболее перспективными, с точки зрения электрохимических применений, считаются стекла бинарной системы Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, благодаря возможности введения оксида ванадия вплоть до 95 мол. %, что позволяет достичь высоких значений проводимости, обусловленной электронным переносом между разновалентными ионами ванадия [6, 7]. Наибольшее распространение получили работы, направленные на получение смешанных проводников за счет введения в состав стекла оксида лития и дальнейшее

улучшение свойств полученных стекол путем направленной кристаллизации [8-11]. В то же время почти не уделялось внимания изучению влияния на электропроводность таких стекол добавок других щелочных (М<sub>2</sub>О) или щелочноземельных оксидов (МО). Большинство работ по данному направлению направлено на изучение свойств стекол бинарных систем с общей формулой xV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(100 - x)МО. Так, в работе [12] исследованы свойства стекол  $(V_2O_5)_x$  (SrO)<sub>1 – x</sub> (0.5 ≤ x ≤ 0.8), электропроводность которых закономерно увеличивалась с ростом доли оксида ванадия. Аналогичная зависимость проводимость от содержания V2O5 наблюдается и в случае систем  $xBaO-(100 - x)V_2O_5$ и *x*CaO-(100 - *x*)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*x* = 30-50 мол. %) [13, 14]. В более широком диапазоне концентраций оксидов щелочноземельных металлов изучены свойства стекол  $xBaO-(100 - x)V_2O_5$  и  $xSrO-(100 - x)V_2O_5$ [15]: в диапазоне содержания МО 20-30 мол. % проводимости стекол, содержащих оксиды бария и стронция сопоставимы, однако при дальнейшем увеличении доли МО электропроводность барийсодержащих составов выше. В целом, тен-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.

денция уменьшения проводимости по мере роста концентрации МО сохраняется, как и в случае ранее упомянутых систем. Влияние щелочноземельных оксидов (MgO, CaO, SrO, BaO) на свойства стекол  $xV_2O_5 - (1 - x)RO$  (x = 50 - 90 мол. %) изучено в работе [16]. Установлено, что при значении x > 70 мол. % тип шелочноземельного катиона оказывает слабое влияние на электропроводность, и проводимости всех изученных составов сопоставимы. Показано, что MgO-содержащие стекла обладают самой высокой проводимостью среди изученных систем, которая, тем не менее, ниже, чем у традиционных бинарных стекол типа  $V_2O_5 - P_2O_5$  и  $V_2O_5 - TeO_2$ . Электропроводность системы уменьшается по мере роста концентрации MgO, что связано с уменьшением числа катионов ванадия в системе. Зависимость электропроводности от типа катиона МО была изучена также для стекол  $80V_2O_5$ -20MO (MO = Mg, Ca, Sr, Ba) [17] и установлено, что проводимость незначительно снижается в ряду  $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Mg$ , но ее значения сопоставимы для всех составов, что согласуется с данными работы [16]. В [18] было изучение влияние концентрации MgO на свойства стекол бинарной системы  $V_{2-x}Mg_xO_{5-\delta}$  (x от 0.05 до 0.30) [12], где отмечено уменьшение электропроводности с ростом содержания MgO. Авторы связывают такое поведение с возникновением затруднений в перескоке V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> из-за встраивания катионов Mg<sup>2+</sup> между ванадий-кислородными структурными единицами.

Также можно выделить ряд работ, в которых изучены тройные системы, содержащие оксиды ванадия и щелочноземельного элемента, а также традиционный стеклообразующий оксид (В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Так, в [19] установлено, что стекла состава  $xV_2O_5$ ·40CaO(60 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10  $\le x \le$  30) являются проводниками *p*-типа при *x* = 10 и 15 мол. % и проводниками *n*-типа при x = 25 и 30 мол. %, а состав с x = 20 мол. % является "переходным" между двумя типами проводимости. Электропроводность стекол системы  $60V_2O_5 - 40B_2O_3 - (40 - x)BaO$ (x = 0-40 мол. %) снижается по мере увеличения x [20], что согласуется с результатами работы [16], где показано, что во всех случаях проводимость МО-содержащих составов ниже по сравнению с бинарными системами.

Согласно приведенному обзору, основное внимание уделено изучению свойств бинарных систем  $V_2O_5$ —MO, причем содержание оксидов щелочноземельных элементов во всех случаях не ниже 10 мол. %. Работы же по изучению свойств тройных систем немногочисленны, а максимальная концентрация  $V_2O_5$  в рассмотренных системах не превышает 60 мол. %. Целью данной работы является рассмотрение влияния небольшой (1—5 мол. %) добавки оксида элемента с постоянной валентностью на электропроводность стекол,



**Рис. 1.** Изученные в данной работе составы стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$ .

обусловленную электронным переносом между катионами с разной валентностью, на примере системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$ . Кроме того, предпринята попытка объяснить наблюдаемое поведение зависимости электропроводности от содержания MgO с помощью анализа простых геометрических зависимостей, таких как среднее координационное число пары V–V. Компьютерные модели структуры стекол, необходимые для такого анализа, были получены методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил [21] путем самосборки из расплава, как в нашей предыдущей работе [22]. Подобный анализ позволяет понять, реализуется ли в системе сокращение расстояний V-V и возникают ли более связанные пути переноса электронов.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекла состава  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$ с x = 1-5 и v = 5, 10 и 15 мол. % (рис. 1) получены традиционным методом закаливания расплава. В качестве шихты для получения расплава использовали смесь оксида магния (MgO, "х.ч."), дигидрофосфата аммония (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, "х. ч.") и оксида ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, "х. ч.") в соответствующих стехиометрических соотношениях. Полученную смесь помещали в платиновый тигель и выдерживали в печи LOIP LF-5/13-G2 в атмосфере воздуха при температуре 900°С в течение 1 ч, после чего расплав закаливали между двумя стальными пластинами. Стоит отметить, что после закаливания расплава наблюдалось образование тонкой пленки кристаллической фазы в месте соприкосновения расплава с металлической пластиной. Эта пленка удалялась шлифованием поверхности образца.

**Таблица 1.** Размеры моделируемых систем:  $nV^{5+}$ ,  $nP^{5+}$ ,  $nMg^{2+}$  и  $nO^{2-}$  – количества соответствующих ионов в моделируемой системе,  $N_{\text{tot}}$  – общее число частиц, a – длина ребра бокса

x	$nV^{5+}$	<i>n</i> P <sup>5+</sup>	<i>n</i> Mg <sup>2+</sup>	<i>n</i> O <sup>2–</sup>	N <sub>tot</sub>	a, Å
0	900	100	0	2500	3500	36.8
1	890	100	5	2480	3475	37.8
2	880	100	10	2460	3450	37.9
3	870	100	15	2440	3425	38.0
4	860	100	20	2420	3400	38.4
5	850	100	25	2400	3375	37.2

Аморфность материалов после синтеза была подтверждена методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D/Max 2200 (Rigaku, Япония) с  $CuK_{\alpha}$ -излучением в диапазоне углов 20 от 15° до 55°. Определение элементного состава исследуемых материалов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Общая погрешность определения концентрации элементов не превышала 3 отн. %. Равномерность распределения элементов в объеме стекла была оценена методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследования проводились на сломах стекол на микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены при комнатной температуре.

Плотности стекол определены методом жидкостной пикнометрии. Измерения были проведены в стандартных пикнометрах объемом 10 мл в среде изопропилового спирта при комнатной температуре. Масса образцов для измерений составляла ~0.2 г. Плотности стекол безмагниевых составов были определены нами ранее [6]. Структура стекол исслеловалась метолом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на рамановском микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия). Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре с предварительно отполированной поверхности стекол в диапазоне 4000-50 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 1 см<sup>-1</sup> при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм (мощность 5 мВт).

Для определения сопротивления образцов использовались импедансная спектроскопия (ИС) и импульсный гальваностатический метод. Для проведения измерений на предварительно подготовленную поверхность методом электровакуумного напыления наносили тонкий слой платины, используя напылитель Q150T ES (Quorum technologies, Великобритания). Измерения проводились в интервале температур от комнатной до 145°C с использованием потенциостата-гальваностата ZIVE MP2 (WonATech, Южная Корея).

# ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

С помощью численных методов исследован разрез стекол  $xMgO-10P_2O_5-(90 - x)V_2O_5$ . Построение компьютерной модели стекол выполнено процедурой самосборки [22] с помощью метода молекулярной динамики с непостоянным полем сил [21]. Расчеты проведены в компьютерной программе azTotMD (http://aztotmd.ru) [23], версией для графических процессоров, написанной с использованием технологии CUDA. Для вычислений использовали персональный компьютер с видеокартой GeForce RTX 2080 Ti с тактовой частотой 1650 МГц.

Стартовые конфигурации для процедуры самосборки представляли собой случайно расположенные ионы  $V^{5+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $O^{2-}$  и Mg<sup>2+</sup>. Процедура вы-полнена в каноническом (NVT) ансамбле с применением кубических периодических границ. Температура моделирования поддерживалась равной 398 К с помощью термостата Нозе-Гувера. Размеры бокса были определены согласно полученным данным по плотности стекол. Количество частиц каждой системы и ее размеры приведены в табл. 1. Параметры для потенциалов взаимодействия взяты из работ [6, 22], а также из [24] – для пары Мд...О. Чтобы жестко задать длины двойных связей, внутримолекулярные потенциалы V=O и P=O задали в виде гармонического потенциала с константой жесткости 100 эВ/Å<sup>2</sup> и равновесным расстоянием 1.62 и 1.42 Å для ванадия и фосфора соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# Аттестация образцов

Согласно данным РФА (рис. 2), изученные в данной работе составы являются полностью аморфными без каких-либо кристаллических включений. Для удобства на рисунке приведены дифрактограммы "крайних" составов каждого разреза. Для этих же составов в табл. 2 представлены результаты АЭС, согласно которым не наблюдается значительных отклонений от заданной стехиометрии в реальных составах изученных стекол.

Чтобы установить, происходит ли в системе ликвация и, как следствие, образование неоднородных по составу областей, поверхность слома образцов была исследована методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектраль-



Рис. 2. Дифрактограммы стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$ .

ного микроанализа. По результатам РСМА (рис. 3) видно, что распределение элементов в исследованных стеклах однородно, фазового расслоения не наблюдается.

# Плотность и структурные особенности стекол

Результаты измерения плотности стекол и их пересчет в мольный объем приведены в табл. 3. При допировании стекол системы  $yP_2O_5 - (100 - y)V_2O_5$ оксидом магния плотность сначала падает относительно исхолного состава, а затем монотонно возрастает, по мере роста содержания оксида магния. Согласно литературным данным [25], при одновременном замещении оксидом натрия и фосфора оксидом магния в системе (50 - x/2)Na<sub>2</sub>O $xMgO-(50 - x/2)P_2O_5$  наблюдается уменьшение молярного объема и рост плотности, связанные с уплотнением сетки стекла. В системе 30ZnO $xMgO-(70-x)P_2O_5$  [26] плотность стекол уменьшается по мере замещения оксида фосфора оксидом магния. В стеклах бинарной системы  $V_{2-x}Mg_xO_{5-\delta}$ [12] также наблюдается уменьшение плотности с увеличением содержания MgO. В то же время в системе xMgO-(100 - x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 10-40 мол. %) [27] плотность стекол по мере увеличения концентрации MgO колеблется около значения 2.9 г/см<sup>3</sup>, что близко к нашим значениям.

Влияние введения оксида магния на строение стекол системы  $P_2O_5$ — $V_2O_5$  было изучено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Полученные спектры приведены на рис. 4. Видно, что во всех рассмотренных системах введение магния не оказывает значительного влияния на структуру стекол, можно отметить

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

лишь слабые сдвиги и перераспределения интенсивностей пиков. Позиции пиков и их соотнесение с литературными данными [28–36] приведены в табл. 4. Согласно этим данным, значительная часть наблюдаемых пиков принадлежит колебаниям ванадий-кислородных связей, что вызвано высоким содержанием  $V_2O_5$  во всех исследованных стеклах. Пик при 145 см<sup>-1</sup> указывает на формирование слоистого ванадий-кислородного каркаса, подобного структуре кристаллического  $V_2O_5$  [37].

**Таблица 2.** Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100-x-y)V_2O_5$ 

Состав, мол. %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
Заданный	5	94	1
АЭС	5.66	93.41	0.93
Заданный	5	90	5
АЭС	6.17	89.49	4.34
Заданный	10	89	1
АЭС	11.89	87.06	1.05
Заданный	10	85	5
АЭС	11.08	84.85	4.06
Заданный	15	84	1
АЭС	16.84	82.26	0.90
Заданный	15	80	5
АЭС	16.87	79.02	4.11
	Состав, мол. % Заданный АЭС Заданный АЭС Заданный АЭС Заданный АЭС Заданный АЭС Заданный АЭС	Состав, мол. %P2O5Заданный5АЭС5.66Заданный5АЭС6.17Заданный10АЭС11.89Заданный10АЭС11.08Заданный15АЭС16.84Заданный15АЭС16.87	Состав, мол. %P2O5V2O5Заданный594АЭС5.6693.41Заданный590АЭС6.1789.49Заданный1089АЭС11.8987.06Заданный1085АЭС11.0884.85Заданный1584АЭС16.8482.26Заданный1580АЭС16.8779.02

### РАСКОВАЛОВ и др.



Рис. 3. Микрофотографии стекол 3MgO·92V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a), 3MgO·87V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (б) и 3MgO·82V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·15P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (в).

Интересно отметить, что во всех рассмотренных разрезах увеличение содержания оксида магния сопровождается смещением пика при 404 см<sup>-1</sup>, соответствующего деформационным колебаниям связей О–Р–О, в сторону больших волновых чисел. Это может быть связано с тем, что ионы магния, встраиваясь в сетку стекла, разрывают связи и увеличивают степень деполимеризации сетки. В разрезе  $15P_2O_5-(85 - x)V_2O_5-xMgO$  введение даже 1 мол. % оксида магния приводит к исчезновению пика при 930 см<sup>-1</sup>, соответствующего колебаниям связей в ванадий-кислородных тетраэдрах VO<sub>4</sub> и сдвигу его в сторону больших волновых чисел. Это может указывать на изменение доминирующего типа структурных групп в ванадийкислородной сетке: замещение ванадий-кислородных тетраэдров VO<sub>4</sub> тетрагональными пирамидами VO<sub>5</sub>.

### Транспортные свойства

Электрическое сопротивление стекол было измерено двумя способами, методом электрохимического импеданса и на постоянном токе с блокирующими (по Mg<sup>2+</sup>) электродами. Измерения на постоянном токе были проведены, чтобы исключить возможный вклад магний-ионной проводимости. Типичные годографы импеданса приведены на рис. 5. За величину сопротивления принималась точка пересечения годографа импе-

Система	$5P_2O_5 - (95 - x)V_2O_5 - xMgO$		$10P_2O_5 - (90 - x)V_2O_5 - xMgO$		$15P_2O_5 - (85 - x)V_2O_5 - xMgO$	
X	ρ, г/см <sup>3</sup>	<i>V</i> <sub>m</sub> , см <sup>3</sup> /моль	р, г/см <sup>3</sup>	<i>V</i> <sub>m</sub> , см <sup>3</sup> /моль	ρ, г/см <sup>3</sup>	<i>V</i> <sub>m</sub> , см <sup>3</sup> /моль
0	3.015 ± 0.002 [6]	59.65 ± 0.02 [6]	2.950 ± 0.002 [6]	60.31 ± 0.02 [6]	2.943 ± 0.001 [6]	59.76 ± 0.01 [6]
1	$2.7\pm0.1$	$65 \pm 3$	$2.7\pm0.1$	$65 \pm 3$	$2.6\pm0.1$	$67 \pm 3$
2	$2.9\pm0.2$	61 ± 3	$2.7\pm0.1$	66 ± 3	$2.8\pm0.1$	$62 \pm 3$
3	$2.8\pm0.2$	$62 \pm 5$	$2.6\pm0.2$	66 ± 4	$2.9\pm0.2$	$58 \pm 3$
4	$3.0\pm0.2$	$58 \pm 3$	$2.5\pm0.1$	$68 \pm 3$	$3.2\pm0.1$	$54 \pm 2$
5	$3.0 \pm 0.1$	$58 \pm 2$	$2.8\pm0.2$	$62 \pm 4$	$3.2\pm0.2$	$52 \pm 3$

**Таблица 3.** Плотности ( $\rho$ ) и мольный объем ( $V_m$ ) исследованных стекол, в сравнении с безмагниевыми составами [6]



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния света стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$  с *y*, мол. %: 5 (a), 10 (б) и 15 (в).

данса с осью реальных сопротивлений. Величины электропроводности были рассчитаны из сопротивлений с учетом геометрических размеров образцов. На рис. 6 приведены температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса, рассчитанные из данных, полученных различными методами. Результаты, полученные разными методами, совпадают в пределах погрешности, что подтверждает предположение об исключительно электронном характере проводимости в исследуемых стеклах. Также стоит отметить, что температурные зависимости, представ-

Таблица 4. Расшифровка пиков, наблюдаемых на спектрах комбинационного рассеяния света

, 11		
Положение пика, см $^{-1}$	Тип колебания	Ссылка на источник
145	Межслоевые связи V—O, соединяющие вершины ванадий- кислородных бипирамид	[28]
284-286	Деформационные колебания связей О–Р–О Деформационные колебания связей V–О и Р–О	[29, 30]
404-407	Деформационные колебания связей О–Р–О	[29]
524-530	Деформационные колебания связей О–Р и групп PO <sub>4</sub>	[29, 31, 32]
707-709	Симметричные валентные колебания связей Р–О–Р	[33]
930	Колебания связей V–O–V и O–V–О в группах VO <sub>4</sub>	[29, 31, 34, 35]
989–992	Колебания связей V=O в тетрагональных пирамидах VO <sub>5</sub>	[33]
1015-1020	Колебания связей V=O и групп PO3	[32, 34, 36]



**Рис. 5.** Типичные годографы импеданса стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$  для стекла состава  $1MgO \cdot 5P_2O_5 \cdot 94V_2O_5$  при разных температурах (а) и для стекол разных составов при температуре  $30^{\circ}C$  (б).

ленные на рис. 6, являются типичными для всех составов системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$ . Они являются линейными в координатах Аррениуса, что указывает на активационный характер проводимости. Из температурных зависимостей проводимости в координатах Аррениуса были рассчитаны значения энергии активации электропроводности (табл. 5).

Поскольку величины проводимости всех составов довольно близки между собой и изменяются в пределах одного порядка величины, для наглядности изменения проводимости в зависи-



**Рис. 6.** Температурные зависимости электропроводности стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$  в координатах Аррениуса, полученные на постоянном токе (полые значки) и с помощью импедансной спектроскопии (закрашенные значки).

мости от состава и температуры на рис. 7 приведены изотермы проводимости стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$  при температурах 50, 100 и 145°С. При допировании составов с наименьшим содержанием фосфора (y = 5 мол. %) электропроводность Mg-содержащих стекол в пределах погрешности не превышает проводимость безмагниевого состава (рис. 7а). Для остальных разрезов с постоянным содержанием фосфора (y = 10 и 15 мол. %) наблюдается скачок электропроводности при переходе от недопированного к допированному составу (рис. 76, 7в). Для всех исследованных разрезов характерно дальнейшее снижение электропроводности с ростом содержания магния, что объясняется уменьшением концентрации ванадия, обеспечивающего электронный перенос в системе. Наиболее заметное увеличение проводимости наблюдается в системе с 10 мол. % оксида фосфора, поэтому для этой системы было проведено численное моделирование, пример полученной конфигурации стекол приведен на рис. 8. Поскольку именно пара ионов V–V отвечает за электронный перенос, для всех моделируемых систем было найдено распределение координационных чисел для этой пары на расстоянии до 3.2 Å и соответствующее распределению среднее координационное число, результаты представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, с ростом содержания оксида магния вероятность найти атом ванадия рядом с другим атомом уменьшается, это проявляется и в увеличении доли координационного числа 0 и в уменьшении долей других координаций. Среднее координационное число, соответственно, также падает. Однако, для состава с 1 мол. % MgO наблюдается некоторое увеличение 4-координированного окружения ванадия по ванадию, что, возможно, объясняет увеличение проводи-

<i>х</i> , мол. %	$5P_2O_5 - (95 - x)V_2O_5 - xMgO$	$10P_2O_5 - (90 - x)V_2O_5 - xMgO$	$15P_2O_5 - (85 - x)V_2O_5 - xMgO$
0	$36.0 \pm 1.8$	$38.0 \pm 0.4$	$35.2 \pm 2.1$
1	$33.5 \pm 0.5$	$37.6 \pm 0.6$	$37.1 \pm 0.5$
2	$36.8 \pm 0.1$	$38.7 \pm 0.4$	$39.6 \pm 0.4$
3	$34.2 \pm 0.5$	$38.6 \pm 1.5$	$39.9 \pm 0.4$
4	$38.6 \pm 0.4$	$36.9 \pm 0.6$	$39.9 \pm 0.5$
5	$38.9 \pm 0.7$	$36.6\pm0.8$	$40.0\pm0.4$

Таблица 5. Энергия активации проводимости исследованных стекол, кДж/моль

мости, за счет более разветвленных путей переноса электронов. В целом же, геометрические соображения не очень убедительно объясняют увеличение электропроводности, и, вероятно, рост ее обусловлен стабилизацией степени окисления  $V^{4+}$ , содержание которой в ванадатных системах обычно определяет проводимость [38]. Заметим, что данные по координационным числам V–V в литературе отсутствуют, поскольку относятся ко второй координационной сфере. Координационные числа во второй координационной сфере можно получить, полностью расшифровав струк-



**Рис.** 7. Изотермы электропроводности стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$  с содержанием  $P_2O_5$ , мол. %: 5 (а), 10 (б) и 15 (в), в полулогарифмических координатах.



**Рис. 8.** Конфигурация стекла  $3MgO \cdot 10P_2O_5 \cdot 87V_2O_5$ , полученная в ходе самосборки методом молекулярной динамики. На рисунке выделены полиэдры  $VO_n$ , в которых расстояния V–O не превышает 2.05 Å. Атомы, не вошедшие в полиэдры, обозначены сферами: катионы – светлыми, анионы – темными.



**Рис. 9.** Доля координационных чисел пары V–V и среднее координационное число V–V для системы xMgO–10P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–  $(90 - x)V_2O_5$ , согласно результатам моделирования.

туру вещества, но экспериментально это возможно только для кристаллических тел. С помощью проведенного численного моделирования мы оценили те структурные особенности, которые сложно или даже невозможно установить экспериментально.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было изучено влияние введения небольших количеств катионов с постоянной степенью окисления на свойства и строение стекол системы  $xMgO-yP_2O_5-(100 - x - y)V_2O_5$  с y == 5, 10 и 15 мол. %. Исследования методом жидкостной пикнометрии показали, что во всех изученных разрезах плотность стекол уменьшается при введении 1 мол. % MgO. Согласно данным КРС, сетка стекла состоит из ванадатных структурных групп и представляет собой слоистый ванадийкислородный каркас. Комбинацией постоянно-токовых измерений и метода электрохимического импеданса показано, что электропроводность данных стеклообразных систем обусловлена исключительно переносом электронов. Электропроводность разрезов с y = 10 и 15 мол. % увеличивается при добавлении 1 мол. % MgO. Методом молекулярной динамики показано, что это увеличение сложно объяснить геометрическими факторами. Вероятнее всего, причина роста проводимости заключается в увеличении концентрации четырехвалентного ваналия.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП "Состав вещества" Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

# ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке фонда "Российский научный фонд", проект № 18-73-10205.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sokolov, I.A., Tarlakov, Y.P., Ustinov N.Y., and Pronkin, A.A., Structure and electric properties of lithium phosphate glasses, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2005, vol. 78, p. 741.
- Money, B.K. and Hariharan, K., Lithium ion conduction in lithium metaphosphate based systems, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2007, vol. 88, p. 647.

- Pakhomov, G.B. and Neverov, S.L., Glasses and supercooled melts in the Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 119, p. 235.
- Moustafa, Y.M., El-Egili, K., Doweidar, H., and Abbas, I., Structure and electric conduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *Phys. B: Condensed Matter*, 2004, vol. 353, p. 82.
- Šantić, A., Moguš-Milanković, A., Furić, K., Bermanec, V., Kim, C.W., and Day, D.E., Structural properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, Part I, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, vol. 353, p. 1070.
- Saiko, I.A., Saetova, N.S., Raskovalov, A.A., Il'ina, E.A., Molchanova, N.G., and Kadyrova, N.I., Hopping conductivity in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses: experiment and nonconstant force field molecular dynamics, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 345, Art. No. 115180.
- Pietrzak, T.K., Pawliszak, Ł., Michalski, P.P., Wasiucionek, M., and Garbarczyk, J.E., Highly conductive 90V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystalline cathode materials for lithium-ion batteries, *Procedia Engineering*, 2013, vol. 251, p. 78.
- 8. Garbarczyk, J.E., Jozwiak, P., Wasiucionek, M., and Nowinski, J.L., Enhancement of electrical conductivity in lithium vanadate glasses by nanocrystallization, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 691.
- 9. Garbarczyk, J.E., Jozwiak, P., Wasiucionek, M., and Nowinski, J.L., Effect of nanocrystallization on the electronic conductivity of vanadate–phosphate glasses, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2585.
- Garbarczyk, J.E., Jozwiak, P., Wasiucionek, M., and Nowinski, J.L., Nanocrystallization as a method of improvement of electrical properties and thermal stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-rich glasses, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 743.
- Pietrzak, T.K., Wasiucionek, M., Nowinski, J.L., and Garbarczyk, J.E., Isothermal nanocrystallization of vanadate-phosphate glasses, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 251, p. 78.
- Khattak, G.D., Mekki, A., and Siddiqui, M.N., Compositional dependence of DC electrical conductivity of SrO-vanadate glasses, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 211, p. 5.
- Al-Hajry, A., Al-Shahrani, A., and El-Desoky, M.M., Structural and other physical properties of barium vanadate glasses, *Mater. Chem. Phys*, 2006, vol. 95, p. 300.
- Tashtoush, N., Qudah, A.M., and El-Desoky, M.M., Compositional dependence of the electrical conductivity of calcium vanadate glassy semiconductors, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, vol. 68, p. 1926.
- Oh, S., Kang, M., Chung, S., Kim, H., Moon, H., and Oh, H., Electrical Properties in Semiconducting SrO– V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BaO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses, *J. Korean Phys. Soc.*, 1997, vol. 31, p. 664.
- Sen, S. and Ghosh, A., Polaronic transport properties of some vanadate glasses: Effect of alkali-earth oxide modifiers, *Phys. Rev. B.*, 1999, vol. 60, p. 15143.
- 17. Ghosh, A., Sural, M., and Sen, S.J., *Phys.: Condens. Matter.*, 1998, vol. 10, p. 7567.
- 18. Khan, S. and Singh, K., Effect of MgO on structural, thermal and conducting properties of  $V_{2-x}Mg_xO_{5-\delta}$  (*x* = 0.05–0.30) systems, *Cer. Int.*, 2019, vol. 45, p. 695.

- Sharma, B.I. and Srinivasan, A., Electrical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses exhibiting majority charge carrier reversal, *J. Mater. Sci.*, 2005, vol. 40, p. 5125.
- El-Desoky, M.M., DC conductivity and hopping mechanism in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO glasses, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2003, vol. 195, p. 422.
- Raskovalov, A.A., Non-Constant Force Field Molecular Dynamics, in An Introduction to Molecular Dynamics, Kemp M.S., Ed, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019, p. 143.
- 22. Саетова, Н.С., Расковалов, А.А., Ильина, Е.А., Антонов, Б.Д., Гржегоржевский, К.В. Структура и электропроводность стекол  $30Na_2O-xV_2O_5-(70-x)B_2O_3$ : эксперимент и молекулярная динамика с элементами самосборки. *Журн. неорг. химии.* 2021. Т. 66. С.325. [Saetova, N.S., Raskovalov, А.А., Il'ina, Е.А., Antonov, B.D., and Grzhegorzhevskiy, K.V., Structure and conductivity of  $30Na_2O-xV_2O_5-(70-x)B_2O_3$  glasses: experiment and molecular dynamics with elements of self-assembly, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2021, vol. 66, p. 313.]
- Raskovalov, A.A. and azTotMD: Software for nonconstant force field molecular dynamics, *SoftwareX*, 2019, vol. 10, Art. no. 100233.
- Pedone, A., Malavasi, G., and Menziani, M.C., Computational insight into the effect of CaO/MgO substitution on the structural properties of phospho-silicate bioactive glasses, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 15723.
- Omrani, R.O., Kaoutar, A., Jazouli, A.El, Krimi, S., Khattech, I., Jemal, M., Videau, J.-J., and Couzi, M., Structural and thermochemical properties of sodium magnesium phosphate glasses, *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 632, p. 766.
- Khor, S.F., Talib, Z.A., Daud, W.M., Sidek, H.A.A., and Ng, B.H., Effects of MgO on dielectric properties and electrical conductivity of ternary zinc magnesium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, vol. 355, p. 2533.
- 27. Sen, S. and Ghosh, A., Structure and other physical properties of magnesium vanadate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, vol. 258, p. 29.
- 28. Attos, O., Massot, M., Balkanski, M., Haro-Poniatowski, E., and Asomoza, M., Structure of borovandate

glasses studied by Raman spectroscopy, J. Non-Cryst. Solids, 1997, vol. 210, p. 163.

- 29. Yadav, A.K. and Singh, P., A Review on structure of glasses by Raman spectroscopy, *RSC Advances*, 2015, vol. 83, p. 67583.
- Bhargava, R.N. and Condrate, R.A., The vibrational spectra of VPO<sub>5</sub> crystal phases and related glasses, *Appl. Spectroscopy*, 1977, vol. 31, p. 230.
- Magdas, D.A., Vedeanu, N.S., and Toloman, D., Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV–vis spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, vol. 428, p. 151.
- Hejda, P., Holubová, J., Černošek, Z., and Černošková, E., The structure and properties of vanadium zinc phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2017, vol. 462, p. 65.
- Chrissanthopoulos, A., Pouchan, C., and Papatheodorou, G.N., Structural investigation of vanadium-sodium metaphosphate glasses, *Z. Naturforsch*, 2001, Bd 56a, S. 773.
- 34. Kerkouri, N., Haddad, M., Et-tabirou, M., Chahine, A., and Laanab, L., FTIR, Raman, EPR and optical absorption spectral studies on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped cadmium phosphate glasses, *Physica B*, 2011, vol. 406, p. 3142.
- Lewandowska, R., Krasowski, K., Bacewicz, R., and Garbarczyk, J.E., Studies of silver–vanadate superionic glasses using Raman spectroscopy, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 119, p. 229.
- Laorodphan, N., Pooddee, P., Kidkhunthod, P., Kunthadee, P., Tapala, W., and Puntharod, R., Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, vol. 453, p. 118.
- Lee, S.-H., Cheong, H.M., Seong, M.J., Liua, P., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., Pitts, J.R., and Deb, S.K., Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 165, p. 111.
- Saetova, N.S., Raskovalov, A.A., Antonov, B.D., Yaroslavtseva, T.V., Reznitskikh, O.G., Zabolotskaya, E.V., Kadyrova, N.I., and Telyatnikova, A.A., Conductivity and spectroscopic studies of Li<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 1929.

УДК 54.06,54.08

# ГОДОГРАФ ИМПЕДАНСА ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ *RC*-ЦЕПИ С ПЕРЕМЕННЫМ АКТИВНЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ<sup>1</sup>

© 2021 г. М. Е. Компан<sup>*a*, \*</sup>, В. Г. Малышкин<sup>*a*, \*\*</sup>

<sup>а</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия \*e-mail: kompan@mail.ioffe.ru \*\*e-mail: malyshki@ton.ioffe.ru Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 19.02.2021 г. Принята к публикации 03.03.2021 г.

В работе рассмотрено комплексное сопротивление RC-цепи для случая, когда активное сопротивление зависит от приложенного к нему постоянного напряжения. Показано, что зависимость импеданса от приложенного напряжения в этом случае описывается новым типом годографа — полуокружностью, прижатой к оси мнимых значений импеданса. Приведены полученные расчетом и экспериментально годографы, подтверждающие изложенные положения. Показано, что сходство и различие форм годографов для случая R(U)C и RC (R = const) отражает соотношение функционально связанных величин при их представлении на комплексной плоскости.

Ключевые слова: комплексная проводимость, годограф импеданса, потенциальный барьер

DOI: 10.31857/S0424857021080065

### ВВЕДЕНИЕ

Графическое отображение частотной зависимости импеданса параллельной *RC*-цепи — наиболее известный пример в импедансной спектроскопии. В этом случае непосредственно по виду графика можно судить об эквивалентной электрической схеме, описывающей объект исследований, и даже определить некоторые параметры этой эквивалентной схемы [1, 2]. Комплексы аппаратуры, используемые при исследованиях, как и методики обработки экспериментальных данных, ориентированы именно на изучение зависимости импеданса от частоты.

В то же время для значительной части объектов эквивалентная модель с постоянными *RC* не является достаточно адекватным приближением. В частности, в электрохимии известен эффект электрохимического выпрямления, когда амплитуда переменного напряжения, в силу нелинейных свойств объектов, влияет на величину импеданса. В данной работе рассматривается другой эффект.

В физике твердого тела достаточно часто рассматриваются объекты, проводимость (импеданс) которых зависит от приложенного напряжения. Чаще всего причиной зависимости R от напряжения является наличие потенциального барьера на пути транспорта электрических зарядов. Использование аппаратуры для импедансных измерений и имеющихся методов представления данных позволяют, в том числе, выявить корреляции между действительной и мнимой компонентами импеданса, что затруднительно при раздельном измерении этих величин.

Однако необходимо подчеркнуть, что эксперименты в данной работе не относятся к спектроскопии (импедансной). Любая спектроскопия — изучение чего-либо в зависимости от частоты; в данной же работе исследуется зависимость импеданса от внешнего постоянного напряжения. Тем не менее, сами понятия "импеданс" и "годограф" являются универсальными. Для примера, допустимы построения годографа (в том числе в осях типового графика Коула–Коула) как зависимость импеданса от времени или концентрации.

Основной результат данной работы — обнаружение и объяснение необычного вида годографов при исследовании зависимости импеданса *RC*-цепи от внешнего постоянного напряжения. Несколько графиков частотных зависимостей импеданса для этого же объекта приведены в работе для сравнения.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Рассмотрим, каким будет годограф импеданса RC-цепи в случае зависимости активного сопротивления от приложенного постоянного напряжения (смещения) при фиксированной частоте переменного тока. В качестве приближения будем также считать емкость C постоянной, и пока не будем рассматривать случай, когда к системе подключено последовательное сопротивление. Также, для конкретности, будем предполагать, что зависимость R(U) является достаточно сильной и обеспечивает диапазон изменения R от величин, близких нулю, до экспоненциально больших, т.е.  $R \to \infty$ .

Адмиттанс параллельной  $R_{(U)}$  *С*-цепи равен сумме адмиттансов элементов

$$Y_{RC} = Y_R + Y_C = 1/R_{(U)} + i\omega C,$$
 (1)

а импеданс такого участка равен

$$Z_{RC} = (1/R_{(U)} + i\omega C)^{-1} =$$
  
=  $R_{(U)} / (1 + \omega^2 C^2 R_{(U)}^2) - i\omega C R_{(U)}^2 / (1 + \omega^2 C^2 R_{(U)}^2).$  (2)

Легко оценить предельные значения импеданса при  $R \to 0$  и при  $R \to \infty$ . Из (2) следует, что в первом предельном случае, при  $R \to 0$ , обе части импеданса – и действительная Z', и мнимая Z''стремятся к нулю. Во втором случае  $R \to \infty$  действительная часть выражения (2) стремится к нулю, а мнимая часть того же выражения стремится к величине ( $-i\omega C$ ).

Далее воспользуемся приемом Слеттера [3, 4], примененным им для объяснения вида годографа импеданса участка цепи с фиксированными *RC*.

Рассмотрим величину

$$(Z_{RC} + i\omega C/2). \tag{3}$$

Величина, определенная выражением (3), отличается на графике от исходного графика импеданса  $Z_{RC}$  сдвигом вдоль оси мнимых значений импеданса на половину значения Z при  $R \to \infty$ . Чтобы показать, что величина ( $Z_{RC} + i\omega C/2$ ) является частью окружности, необходимо доказать, что она не зависит от U и является постоянной величиной (при постоянных  $\omega$  и C). Более того, ориентируясь на найденные выше предельные значения Z при  $R \to 0$  и при  $R \to \infty$  и величину произведенного сдвига  $i\omega C/2$ , можно ожидать, что тогда сумма квадратов действительной и мнимой частей выражения (3) будет равна  $(i\omega C/2)^2$  – квадрату радиуса предполагаемой окружности.

Высказанные выше соображения могут быть записаны в виде равенства

$$\left[ \frac{R_{(U)}}{(1 + \omega^2 C^2 R_{(U)}^2)} \right]^2 + \left[ \left( i\omega C R_{(U)}^2 - i\omega C/2 \right) / \left( 1 + \omega^2 C^2 R_{(U)}^2 \right) \right]^2 = \left( \omega C/2 \right)^2.$$
(4)

Справедливость выражения (4) доказывается просто алгебраическими преобразованиями, которые мы здесь опускаем. Выражение (4) — тождество. И следовательно, с учетом найденных положений крайних точек, годограф импеданса  $R_{(U)}C$  является частью (половиной) окружности, прижатой к оси мнимых значений импеданса в точках (0, 0) и (0, *i* $\omega$ C).

Несмотря на то, что доказанное выше было получено вообще без использования каких-либо предположений, полученный результат странный — параметры окружности вообще не содержат данных о величине сопротивления. Покажем, что этот неожиданный результат, тем не менее, не является ошибкой.

# ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА

Возьмем искусственные зависимости R(U), такие, что начальная и конечная точки зависимостей совпадают, а ход заметно различается (рис. 1а). В расчетах использованы значения  $R(\min) = 10$  Ом,  $R(\max)$  10 МОм, частота 1 кГц и емкость 1 нФ. Рассчитанный годограф импеданса показывает, что общий ход зависимостей Z''(Z')совпадает, точки ложатся на одну полуокружность. Плотность точек и их положения, соответствующих разным исходным зависимостям R(U) – разные, и это понятно, поскольку отличаются производные dR/dU для использовавшихся зависимостей 1 и 2. Более фундаментальные причины совпадения графиков годографов Z''(Z') для разных R(U) будут обсуждены в данной статье ниже.

Для экспериментального подтверждения изложенных положений выбирались объекты, имеющие сильную зависимость R(U). Такого рода объектами являются различные гетероструктуры (и также обычные полупроводниковые диоды).

На рис. 2 показаны экспериментально измеренные годографы структуры палладий-изолятор-полупроводник (InP). Наглядно видно, что все зависимости близки к полуокружностям, точнее – к частям полуокружностей. Последнее связано с ограниченностью допустимого напряжения смещения для таких структур. Зависимости импеданса от частоты, как хорошо известно, представляют собой полуокружности, прижатые к оси действительных значений. Это тоже наблюдается на тех же структурах. И, как указывалось выше, зависимости импеданса от напряжения при фиксированных частотах представляют собой (неполные) полуокружности, прижатые к оси (-Z'') – как и должно быть, как показано ранее в работе. Аналогичные кривые наблюдаются при измерении зависимости импеданса от напряжения и для обычных полупроводниковых диодов.

550



**Рис. 1.** Расчет гистограммы импеданса (б) для двух отличающихся зависимостей R(U) (а). б: кружки — для зависимости 1, квадратные значки — для зависимости 2. Видно, что обе зависимости Z''(Z') отличаются плотностями точек на разных областях кривой, но ложатся на одну полуокружность.

Таким образом, эксперимент подтверждает соотношение, полученное выше расчетом.

Учет дополнительного последовательного сопротивления, подсоединенного к *RC*-цепи, тривиален. В этом случае, как и в случае зависимости от частоты, график годографа импеданса смещается вправо вдоль оси действительных значений импеданса. Это также проверено экспериментально.

На экспериментальных графиках (рис. 2) заметно, что верхние части полуокружностей, прижатых к оси мнимых значений, не следуют выведенной зависимости, отклоняются от полукругов. Причины этого просты, можно назвать две. Вопервых, при выводе формул (2)-(4) мы предполагали постоянство емкости. В реальности же емкость барьера (например — p-n перехода) при росте высоты барьера уменьшается [5], и, соответственно, мнимая часть импеданса должна возрастать. Это должно проявляться в деформации полуокружностей — в увеличении их локального радиуса кривизны при  $R \to \infty$ . Во-вторых, в этом случае растущее сопротивление R остается конечным, и 1/R не становится нулем. Поэтому на графике в этой области годограф не доходит до мнимой оси.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Крайне необычной представляется совпадение форм зависимостей (полукругов) для двух типов зависимостей. Причины такого совпадения связаны с математическими соотношениями между импедансом и адмиттансом.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

Обе эти величины принято отображать на комплексной плоскости (Z', -iZ''); кроме того, между импедансом и адмиттансом имеется простое со-



Рис. 2. Годографы импеданса многослойной гетероструктуры палладий/оксид/полупроводник (InP). Сдвоенные кривые – развертка напряжения с возвращением в начальные значения; наблюдается гистерезис свойств. Кривые 1, 2 – зависимости от частоты, кривые 3-5 – зависимости от напряжения. Кривые 4 и 5 показаны с увеличением значений в 10 раз для возможности визуального сравнения. Диапазон кривых ограничен допустимым напряжение смещения. Параметры графиков: 1 – напряжение смещения на палладии +50 мВ; 2 – смещение на палладии – +75 мВ. Частота 3 – 600 Гц, 4 – 1 кГц; 5 – 50 кГц. Частоты выбраны так, чтобы графики не сливались и были удобны для восприятия.



Рис. 3. Преобразования зависимостей. Подробные пояснения в тексте.

отношение Z = 1/Y, и наоборот. Поэтому, вне зависимости от реального физического смысла этих величин, их отображения должны вести себя при преобразованиях, как отображения любых других комплексных величин.

Вид графиков адмиттансов — цепи с постоянной величиной сопротивления и меняющейся мнимой компонентой ( $\omega C$ ) и, аналогично, цепи с постоянной величиной емкости и изменяющимся сопротивлением, очевидно — это прямые, параллельные осям — Z'', Z', соответственно. На рис. 3 вид этих зависимостей показан на рис. 3а и 3в.

Законы преобразования отображения комплексных величин (конформные отображения) таковы, что прямые, параллельные осям, в одном представлении преобразуются в окружности после преобразования Z = 1/Y[6, 7] (рис. 36, 3г). Поскольку в нашем случае графики адмиттанса представляют собой полупрямые (лучи), половины окружностей после преобразования отсутствуют. Вид графиков величин, получающихся при таких преобразованиях, показан на рис. 36 и 3г. Это соответствует тому, что наблюдается на опыте.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассмотрен вопрос о виде графиков зависимостей импеданса *RC*-цепи от приложенного напряжения, для случая, когда сопротивление зависит от приложенного напряжения. График имеет вид полуокружности, прижатой к оси мнимых значений. Положение характерных точек графика позволяет определить величину эффективной емкости. Ранее такой график импеданса не публиковался другими авторами. Приведенное рассмотрение применимо к очень широкому кругу объектов, сопротивление которых существенно зависит от приложенного напряжения.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Графов, Б.М., Укше, Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. *Успехи химии*. 1975. Т. 44.
 В. 11. С. 1979. [Grafov, B.M. and Ukshe, E.A., Elecrochemical circuits of the alternative current, *Advance inchemistry*, 1975. vol. 44. no. 11, p. 1979.]

- Укше, Е.А., Букун, Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.[Ukshe, Е.А. and Bukun, N.G. Solid Electrolytes, М.: Nauka, 1977, 176 p.]
- 3. Sluyters, J.H., Rec. Trav. Chim., 1960, vol. 79, p. 1092.
- 4. Sluyters, J.H. and Oomen, J.J.C., *Rec. Trav. Chim.*, 1960, vol. 79, p. 1101.
- 5. Бонч-Бруевич, В.Л., Калашников, С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с. [Bonch-Brue-

vich, V.L. and Kalashnikov, C.G., *Physics of semicon*ductors, M.: Nauka, 1977, 672 p.]

- Лаврентьев, М.А., Шабат, Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1987. 688 с. [Lavrent'ev, М.А. and Shabat, B.V., Methods of the theory of functions of a complex variable, M.: Nauka, 1987, 688 p.]
- Лаврик, В.И., Савенков, В.Н. Справочник по конформным отображениям. Киев: Наук. думка, 1970, 252 с. [ Lavrik, V.I. and Savenkov, V.N., Handbook of conformal maps, Kiev: Nauk. Dumka, 1970, 252 p.]

УДК 541.135.4

# ПРОВОДИМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON<sup>1</sup>

© 2021 г. Г. Б. Куншина<sup>а, \*</sup>, О. Б. Щербина<sup>а</sup>, И. В. Бочарова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", Апатиты, Россия

\*e-mail: g.kunshina@ksc.ru Поступила в редакцию 21.10.2020 г. После доработки 16.12.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Изучены электрохимические и механические характеристики керамических твердых электролитов  $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$  с высокой Li-ионной проводимостью с кристаллической структурой NASICON. Ионную проводимость твердых электролитов исследовали методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот  $10-2 \times 10^6$  Гц. Числа переноса иона Li<sup>+</sup> и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии. Упругие и механические свойства керамик исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера Nanoskan. Приводятся результаты изучения микротвердости методом сравнительной склерометрии и модуля Юнга, определяемого по кривым подвода кантилевера. Оценен критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода  $K_{IC}$  керамических твердых электролитов  $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$ .

Ключевые слова: литийпроводящий твердый электролит, синтез, ионная проводимость, электрохимический импеданс, микроструктура, модуль Юнга, трещиностойкость DOI: 10.31857/S0424857021080077

# **ВВЕДЕНИЕ**

Основными требованиями к литийпроводящим твердым электролитам для их практического применения являются высокая ионная проводимость (>0.1 мСм/см) при комнатной температуре, униполярная катионная проводимость, химическая/электрохимическая устойчивость в контакте с металлическим литием и электродными материалами, низкая электронная проводимость (чтобы минимизировать саморазряд), термическая стабильность [1]. Во многих приложениях (в качестве мембран, медиаторов и ион-селективных электродов) для твердых электролитов требуются также определенные механические свойства. Изучению электрохимических свойств твердых электролитов посвящено большое количество публикаций, в то время как информация относительно механических свойств литий-ионных проводников ограничена [2]. Между тем, механические свойства будут играть важную роль при обработке, монтаже и функционировании элементов аккумуляторной батареи. Твердые электролиты должны обладать достаточной механической прочностью для использования в качестве литийпроводящей мембраны в водных Li-воздушных батареях [3, 4]. Материал твердого электролита также должен иметь достаточную механическую прочность, чтобы выполнять функции сепаратора и препятствовать росту дендритов в аккумуляторах [5].

Промышленные перезаряжаемые литиевые аккумуляторы подвержены спонтанному воспламенению из-за огнеопасных жидких органических электролитов в их составе. Проблемы безопасности литиевых аккумуляторов возможно решить при использовании невоспламеняющихся твердых электролитов [6]. Несмотря на многолетние усилия, среди тысяч литийсодержащих неорганических материалов были обнаружены лишь несколько разновидностей ионных проводников: семейство  $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$  со структурой NASICON, группа перовскитов  $Li_{3-x}La_{0.67-x}TiO_3$ , гранатов  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ , сульфидов  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  и аргиродитов  $Li_6PS_5X$  (X = Cl, Br, I) [7]. Среди них наиболее широко изучены твердые электролиты

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

со структурой типа NASICON [6–8]. В настоящее время в ИХТРЭМС ФИЦ Кольского научного центра РАН разработаны новые эффективные способы синтеза неорганических твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью, защищенные патентами РФ, которые могут использоваться в массовом производстве. Подробно об особенностях синтеза твердых электролитов со структурой NASICON состава Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti(Ge)<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> изложено в предыдущих работах [9, 10].

Цель настоящей работы заключалась в комплексном изучении и сравнении электрохимических и механических характеристик синтезированных керамических твердых электролитов  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  (LATP) и  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP) с высокой Li-ионной проводимостью.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимальные составы твердых электролитов были выбраны нами на основе анализа литературных данных. Так, согласно данным работы [11], максимальная ионная проводимость для  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  достигается при x = 0.5, а для твердых растворов  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3 - при x =$ = 0.3 [12], поэтому были выбраны составы Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> соответственно. Твердые электролиты номинального состава  $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$  (LATP) синтезировали из жидкофазного пероксидного прекурсора, а Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP) – из оксалатного прекурсора с кристаллизацией однофазных целевых продуктов в виде порошков субмикронного размера при температуре ≥640°С [9, 10].

Синтезированные твердые электролиты были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), совмещенного анализа дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ) и импедансной спектроскопии. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) в интервале 20-1400°С. Морфологию кристаллитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Германия). Микроструктуру керамики анализировали по сканам SEM с помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки таких изображений.

Для изучения ионной проводимости твердых электролитов исследовали дисперсию комплексного импеданса в диапазоне частот  $10-2 \times 10^6$  Гц с амплитудой переменного сигнала до 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Измерения проводили по двухэлектродной схеме в экрани-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

рованной ячейке зажимной конструкции. Число переноса иона Li<sup>+</sup> и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии [13–15] с использованием потенциостата P-8 (Elins, Россия).

Механические характеристики образцов исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера (Nanoskan, Россия). Перед измерениями образцы шлифовали и полировали. Для полировки использовали безводные суспензии с алмазным порошком 3 и 0.1 мкм.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные порошкообразные твердые электролиты LATP и LAGP были идентифицированы методом РФА. Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-2. Однофазные по результатам РФА порошки, не содержащие непроводящих примесных фаз, прессовали в таблетки без связующих компонентов в пресс-форме диаметром 12 мм усилием 100 МПа и спекали в муфеле МИМП-3 в интервале температур 900-1100°С со скоростью нагрева 10 град./мин на воздухе для получения керамических таблеток с максимальной плотностью. Плотность таблеток рассчитывали, как частное от деления массы спеченного образца на его объем, вычисленный из геометрических размеров цилиндрической таблетки. Размеры предварительно отшлифованного образца измеряли микрометром с точностью ±0.01 мм, взвешивали на электронных весах ЛВ-210А с точностью ±0.0005 г. Плотность таблеток после спекания определяли также методом гидростатического взвешивания, основанном на законе Архимеда. Значения плотности ( $\rho_1$ ) рассчитывали по результатам двух взвешиваний (в воздухе и затем в дистиллированной воде) по формуле:

$$\rho_1=\frac{m_1}{m_1-m_2}\rho_2,$$

где  $m_1$  — масса таблетки на воздухе,  $m_2$  — масса таблетки в воде,  $\rho_2$  — плотность воды.

Далее таблетки твердых электролитов LAGP и LATP использовали для измерения механических, термических и электрохимических характеристик.

#### 1. Плотность и термические характеристики

Относительную плотность таблеток LAGP и LATP измеряли после спекания в интервале 800–1100°С. Плотность таблеток LAGP увеличивается с 75% при 800°С до 90% при 900°С и сильно уменьшается при температуре спекания выше 900°С (рис. 1а). Происхождение этого уменьше-



**Рис. 1.** Зависимость плотности таблеток LAGP (а) и LATP (б) от температуры спекания (теоретическая плотность составляла для LAGP – 3.43 г/см<sup>3</sup>, для LATP – 2.95 г/см<sup>3</sup>).

ния может быть связано с потерей лития и образованием примесных фаз  $GeO_2$  и  $AIPO_4$ , а также с образованием пор и пустот [16]. В результате спекания при 1000°С происходит увеличение диаметра таблетки, а при 1050°С наблюдалась деформация таблетки LAGP из-за частичного подплавления.

Плотность керамики LATP, синтезированной золь-гель методом, при спекании до 1100°С находится в диапазоне 85-93% [17, 18], что согласуется с представленными нами результатами (рис. 1б). Плотность керамики LATP после спекания при температуре 1100°С и выше уменьшается с появлением микропор, что может быть связано с частичной сублимацией Li<sub>2</sub>O. Подъем температуры спекания выше 1100°С и длительная выдержка могут приводить также к образованию вторичных фаз и нарушению стехиометрии образцов. Оптимальная температура спекания рекомендована на уровне ≤1050°С [18]. Для получения образцов керамики LATP и LAGP с более выотносительными сокими плотностями И снижения потерь лития рекомендуется использовать методы горячего прессования или плазменно-искрового спекания (SPS) [19, 20].

Термическую стабильность керамических электролитов LATP и LAGP исследовали методом дифференциально-термического анализа. На рис. 2 представлены результаты ДТА керамики LAGP (а) после спекания при 900°С и LATP (б) после спекания при 1000°С. Как следует из этих данных никаких термических эффектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено на термограмме синтезированной керамики LAGP вплоть до температуры плавления. Начало термического эффекта процесса плавления LAGP на кривой ДСК составляет 1029°С. Интенсивный эндотермический пик плавления ярко выражен при температуре 1105°С (рис. 2а). Изменение массы на кривой ТГ приближалось к 1%.

На термограмме керамики LATP также не было обнаружено никаких термических эффектов и фазовых переходов до температуры 1300°С (рис. 26). Начало термического эффекта процесса плавления LATP на кривой ДСК составляет 1300°С, однако определить точно температуру плавления LATP (~1400°С) не представлялось возможным (из-за ограничения прибора). Незначительная убыль массы по данным ТГ (~0.5%) может быть связана с удалением при нагревании образца поверхностно адсорбированной  $H_2O$  и атмосферного CO<sub>2</sub>. Таким образом, была подтверждена термическая стабильность керамик состава LATP и LAGP.

#### 2. Электрохимические характеристики

Электрохимические измерения были выполнены методом импедансной спектроскопии в экранированных ячейках зажимной конструкции на таблетках диаметром 10—12 мм и толщиной 1— 2 мм с нанесенными графитовыми электродами (которые используются при измерениях импеданса наряду с Аu- или Аg-пастой). Для измерения электрохимических характеристик были выбраны таблетки LATP и LAGP с максимальной плотностью.

Типичный спектр импеданса поликристаллического твердого электролита  $Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ на комплексной плоскости выглядит обычно как комбинация двух полуокружностей: высокочастотной, которая соответствует релаксации зарядов в объеме зерна, и низкочастотной, соответствующей переносу заряда через границу зерен



**Рис. 2.** Результаты термического анализа керамики LAGP (а) после спекания при 900°С и LATP (б) после спекания при 1000°С.

(в том случае, когда времена релаксации зарядов в объеме зерна и на границах зерен существенно различаются) [21].

На рис. 3 представлены спектры электрохимического импеданса керамических LATP и LAGP в интервале частот  $10^2-2 \times 10^6$  Гц. Спектр импеданса LATP на комплексной плоскости Z'' = f(Z'), представлял собой единичную полуокружность (рис. 3а). Для ионного проводника с высокой ионной проводимостью ( $10^{-3}-10^{-5}$  См/см) при использовании блокирующих электродов полуокружность в высокочастотном (МГц) диапазоне, обусловленная объемным импедансом, обычно закрывается областью зернограничного импеданса [22]. Величину объемного ( $R_{\text{bulk}}$ ) и общего  $(R_{\text{total}})$  сопротивления твердого электролита LATP рассчитывали экстраполяцией левой и правой частей полуокружности на ось активных сопротивлений (Z'), соответственно. Правая (низкочастотная отсечка) соответствует сумме объемного и зернограничного ( $R_{gb}$ ) сопротивления твердого электролита  $R_{\text{total}} = R_{\text{bulk}} + R_{gb}$  (рис. 3а).

Значение удельной ионной проводимости (σ) рассчитывали с учетом геометрических размеров таблеток по формуле (1):

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2},\tag{1}$$

где *h* — толщина таблетки, *d* — диаметр таблетки, *R* — сопротивление таблетки.



Рис. 3. Спектры электрохимического импеданса исходных (I) LATP (а) и LAGP (б) и спустя 30 мес. хранения (II) на воздухе в обычных условиях при 20°С (на вставке – эквивалентная электрическая схема). Цифрами обозначен показатель степени частоты в Гц.

Объемная ионная проводимость LATP  $\sigma_{\text{bulk}}$  достигала 9 × 10<sup>-4</sup> См/см при 20°С, а общая удельная проводимость  $\sigma_{\text{total}}$  составила 0.8 × 10<sup>-4</sup> См/см.

Спектр импеданса LAGP на комплексной плоскости Z'' = f(Z') представлял собой две последовательные слабо разрешенные полуокружности, соответствующие измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямую линию, соответствующую измерениям импеданса на низких частотах (рис. 36). Появление низкочастотного луча при использовании блокирующих электродов служит подтверждением того, что проводимость является ионной по своей природе. В этом случае спектр импеданса может быть смоделирован эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно соединенных (R, СРЕ) контуров, один из которых связан с объемом зерен, а другой – с границей зерен. Объемная ионная проводимость LAGP  $\sigma_{\text{bulk}}$  составила 4.9 × 10<sup>-4</sup> См/см при 20°С, а общая удельная проводимость  $\sigma_{\text{total}}$ достигала 1.6 × 10<sup>-4</sup> См/см. Как следует из анализа литературы, значения ионной проводимости Li<sub>1 + x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2 - x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x = 0.5) в зависимости от способов синтеза находятся в интервале от 1.16 × × 10<sup>-4</sup> до 4.18 × 10<sup>-4</sup> См/см [23], т.е. значение проводимости синтезированного нами LAGP (1.6 × × 10<sup>-4</sup> См/см) находится в указанном интервале.

Керамические образцы LATP и LAGP тестировали относительно сохранности при длительной выдержке на воздухе в обычных условиях. Мониторинг показал практически отсутствие изменений общей ионной проводимости для LAGP (с  $1.6 \times 10^{-4}$  до  $1.5 \times 10^{-4}$  См/см) и для LATP (с  $0.8 \times 10^{-4}$  до  $0.7 \times 10^{-4}$  См/см) при хранении на воздухе в виде спеченных таблеток в течение 30 мес. (рис. 3), что является существенным преимуществом по сравнению с представителями нового семейства литийпроводящих твердых электролитов со структурой граната [24, 25].

Важными характеристиками для твердых электролитов наряду с величиной ионной проводимости являются число переноса иона Li<sup>+</sup> ( $t_i$ ) и электронная проводимость ( $\sigma_e$ ). С электронными токами связан саморазряд батарей и конденсаторов с твердыми электролитами, поэтому зачастую электронной проводимостью лимитируется надежность работы и срок сохранности таких устройств. Снижение электронной проводимости имеет решающее значение для успеха полностью твердотельных Li-аккумуляторов, поскольку высокая электронная проводимость в основном ответственна за образование дендритов [26].

Число переноса иона Li<sup>+</sup> в керамических твердых электролитах определяли методом потенциостатической хроноамперометрии по формуле:

$$t_i = \frac{I_0 - I_{\rm cr}}{I_0},$$
 (2)

где  $I_0$  – начальный ток,  $I_{ct}$  – стационарный ток, А.

Постоянное напряжение 1.0 В от потенциостата прикладывали к симметричной ячейке C/LATP(LAGP)/С с блокирующими графитовыми электродами. Число переноса иона Li<sup>+</sup> ( $t_i$ ) рассчитывали по величине первоначального тока ( $I_0$ ) и тока стабилизации ( $I_{\rm cr}$ ), который устанавливался в течение 3600 с. Резкое снижение тока происходило в первые 10 мин и затем происходило постепенное снижение и устанавливалось стационарное значение. Поляризационные кривые для соответствующих твердых электролитов представлены на рис. 4а, 4б).

Рассчитанное по формуле (2) число переноса иона Li<sup>+</sup> составило 0.98–0.99 (табл. 1), что указы-



Рис. 4. Хроноамперометрическая кривая LAGP (а) и LATP (б), измеренная при приложенном напряжении 1 В.

вает на то, что твердые электролиты LATP и LAGP являются чисто ионными проводниками [13]. Электронную проводимость рассчитывали по формуле :

$$\sigma_{\rm e} = \frac{I_{\rm cr}h}{US},\tag{3}$$

где  $I_{ct}$  – ток стабилизации (A), U – приложенное постоянное напряжение (B), h – толщина таблетки, S – площадь поперечного сечения таблетки.

В табл. 1 представлены значения чисел переноса иона Li<sup>+</sup>, рассчитанные по формуле (2), и значения электронной проводимости для твердых электролитов LATP и LAGP. Значение электронной проводимости  $\sigma_e$  составило 5.5 × 10<sup>-10</sup> и 2.2 × 10<sup>-10</sup> См/см, соответственно, что коррелирует с литературными данными [14, 15] и на 5–6 порядков ниже величины ионной проводимости. Соотношение между ионной и электронной про-

водимостью LATP и LAGP удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

# 3. Микроструктура и механические характеристики

Микроструктуру керамики LATP и LAGP с максимальной плотностью (90–91%) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. С помощью программы ScanMaster, предназначенной для математической обработки СЭМ-изображений, были оценены размеры зерен и пор керамики (рис. 5). Микроструктура керамики LAGP состоит в основном из зерен размером 0.15–2 мкм, практически неограненных, «оплавленных», часто не имеющих между собой четких границ (рис. 5а), в результате чего адгезия между кристаллитами достаточно велика. Встречаются немногочисленные поры, сравнимые с

Таблица 1. Результаты хроноамперометрии твердых электролитов LATP и LAGP

Образцы	<i>U</i> , B	Время, мин	$I_0 \times 10^{-9}$ , A	$I_{\rm ct} \times 10^{-9}, {\rm A}$	t <sub>i</sub>	h/S	σ <sub>e</sub> , См/см
LATP	1	60	264.7	3.2	0.988	0.172	$5.5 \times 10^{-10}$
LAGP	1	60	56.63	1.2	0.980	0.186	$2.2 \times 10^{-10}$



**Рис. 5.** Электронные микрофотографии поперечного скола таблеток LAGP (а) и LATP (б) и дифференциальные кривые распределения зерен керамики LAGP (в) и LATP (г) по размерам.

размером зерен. В целом, структура керамики LAGP более однородна, чем LATP. Для керамики LATP, напротив, характерно наличие границ (микротрещин) между зернами, имеющими элементы огранки (рис. 5б). Соответственно, в керамике LATP более выражены зернограничные эффекты. Размер кристаллитов от 0.5 до 5 мкм. Различие в микроструктуре нашло отражение в разнице механических характеристик керамик.

Микротвердость (*H*) керамик LAGP и LATP определяли методом сравнительной склерометрии [27]. В качестве меры твердости использовался образец плавленого кварца, аттестованный на Государственном эталоне твердости (ГЭТ 31-2006) в "ВНИИФТРИ". Царапание керамик ФГУП LAGP и LATP при нагрузках на индентор 5–15 мН и последующее сканирование поверхности осушествлялись одним и тем же зондом с индентором в виде трехгранной алмазной пирамидки (индентор Берковича) с радиусом закругления острия ~50 нм. Для расчетов использовали модель для случая индентирования пирамидой Викерса [27, 28]. Значение твердости исследуемого материала определяли по формуле:

$$H = k \frac{P}{b^2},\tag{4}$$

где P — нормальное усилие, с которым была нанесена царапина, b — среднеарифметическое значение ширины царапины, k — коэффициент формы индентора для данной ширины царапины. Коэффициент формы индентора k определяли, нанося царапины на меру с известной твердостью и рассчитывая по формуле:

$$k = \frac{H_{\rm c}b^2}{P},\tag{5}$$

где *H*<sub>с</sub> – значение твердости меры.

Для измерения абсолютного значения модуля Юнга (E) керамик LAGP и LATP пользовались методом силовой спектроскопии [28]. Индентор, колеблющийся в направлении нормали к поверхности образца с амплитудой менее 10 нм и частотой ~12 кГц. вводили в контакт с поверхностью. В качестве иглы индентора использовали трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине ~60°, радиус закругления острия составляет ~100 нм. Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона иглы, используемые при вычислениях, равны E = 1140 ГПа и v = 0.07, соответственно. В результате взаимодействия индентора с материалом частота колебаний зонда возрастает по мере прижима к поверхности. В соответствии с математическим описанием на основе модели Герца, угол наклона зависимости частоты колебаний от

Образцы	Плотность р, %	Продолжительность спекания т, ч	Микротвердость <i>H</i> , ГПа	Модуль Юнга <i>Е,</i> ГПа	Трещиностойкость, <i>K</i> <sub>IC</sub> , МПа м <sup>0.5</sup>
LAGP	90	6	$5.43 \pm 2.3$	$193.2\pm3.0$	$1.06 \pm 0.2$
LATP-1	91	1	$5.8 \pm 1.18$	$76.8\pm0.4$	$0.88\pm0.2$
LATP-2	91	6	$4.5\pm0.58$	$117.4 \pm 2.0$	$0.96 \pm 0.22$

Таблица 2. Механические характеристики керамик LATP и LAGP

глубины внедрения (кривой подвода) пропорционален модулю упругости исследуемого материала [28]. Значение модуля упругости определяли по соотношению углов наклона кривых подвода для исследуемого и эталонного материалов. Для каждого образца определяли значения модуля Юнга, как среднее значение по 16-ти измерениям. Результаты измерений твердости и модуля Юнга испытуемых керамик представлены в табл. 2.

Полученные результаты позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода  $K_{IC}$ , являющийся критерием трещиностойкости материала [28, 29]. Это важное свойство для твердых электролитов, поскольку оно характеризует сопротивление быстрому разрушению, которое может произойти во время сборки аккумулятора [5].

Методики оценки трещиностойкости при склерометрии основаны на количественном изучении зоны хрупкой повреждаемости в районе царапины, включающей в себя всевозможные нарушения испытуемого материала от воздействия на него сосредоточенной нагрузки — трещины, сколы [21, 29]. Размеры зоны повреждаемости зависят как от интенсивности внешнего воздействия на материал, так и от его прочностных свойств. Зону повреждаемости оценивали по максимальному размеру повреждения исследуемого участка царапины, в каком бы направлении оно не проходило.

Трещиностойкость  $K_{IC}$  определялась в соответствии с моделью [29] по формуле:

$$K_{\rm IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \frac{P}{c^{1.5}},$$
 (6)

где P — прикладываемая нагрузка, E — модуль Юнга, H — микротвердость, c — среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины. Для уменьшения стандартной ошибки данных полученные значения микротвердости и трещиностойкости усреднялись по десяти измерениям.

Полученные нами значения механических характеристик (табл. 2) для керамики LATP хорошо согласуются со значениями модуля Юнга (81–115 ГПа) и трещиностойкости ( $1.1 \pm 0.3$  МПа м<sup>0.5</sup>), представленными авторами [2, 30], и несколько ниже, чем в работе [31], но это объяснимо экспериментальными различиями исследований. Наи-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

лучшим сочетанием механических характеристик, из рассмотренных в нашей работе твердых электролитов со структурой NASICON, обладает керамический LAGP плотностью 90% (табл. 2). Информация о механических характеристиках керамического LAGP в литературе практически отсутствует.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектроскопии электрохимического импеданса и потенциостатической хроноамперометрии изучены основные электрохимические характеристики (ионная и электронная проводимость, число переноса Li<sup>+</sup>) твердых электролитов со структурой NASICON состава Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP) и Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP), синтезированных из жидкофазных прекурсоров. Показаны стабильность и практически отсутствие изменений ионной проводимости твердых электролитов LATP и LAGP при длительном хранении на воздухе в обычных условиях.

Впервые определены механические свойства (микротвердость, модуль Юнга и трещиностойкость) керамики LAGP плотностью 90% после твердофазного спекания при 900°С. Керамики LATP и LAGP демонстрируют невысокие значения трещиностойкости  $K_{\rm IC}$ , что типично для материалов с ковалентной связью, ограничивающей подвижность дислокаций и приводящей к внутренним микронапряжениям и, как следствие, повышенной хрупкости. Улучшение механических свойств LATP и LAGP возможно за счет уплотнения микроструктуры материала: снижения пористости и уменьшения зерна керамик.

Основной целью дальнейших исследований является получение твердых электролитов LATP и LAGP с оптимальным сочетанием механических свойств материалов без существенного снижения электрохимических характеристик.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Электронно-микроскопические и термографические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЭМС КНЦ РАН.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., and Tu, J.P., Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 177.
- Wolfenstine, J., Allen, J.L., Sakamoto, J., Siegel, D.J., and Choe, H., Mechanical behavior of Li-ion-conducting crystalline oxide-based solid electrolytes: a brief review, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 1271. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2314-4
- 3. Yu, X. and Manthiram, A., Electrochemical Energy Storage with Mediator-Ion Solid Electrolytes, *Joule*, 2017, vol. 1, iss. 3, p. 453.
- Manthiram, A., Yu, X., and Wang, S., Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature Reviews Mater.*, 2017, vol. 2, p. 16103. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103
- Deiner, L.J., Bezerra, C.A.G., Howell, T.G., and Powell A.S., Digital Printing of Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Adv. Eng. Mater.*, 2019, vol. 21, p. 1900737. https://doi.org/10.1002/adem.201900737
- Goodenough, J.B. and Singh, P., Review Solid Electrolytes in Rechargeable Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2387.
- Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M.O., and Lu, L., Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 389, p. 198.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022

- Hou, M., Liang, F., Chen, K., Dai, Y., and Xue, D., Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all solid-state lithium batteries, *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, p. 132003.
- Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В., Локшин, Э.П. Микроструктура и ионная проводимость титанофосфата лития-алюминия. Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 808. [Kunshina, G.B., Efremov, V.V., and Lokshin, E.P., Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate, Russ. J. Electrochem., 2013, vol. 49, p. 725.]
- Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Ivanenko, V.I., Preparation of the Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2017, vol. 8, no. 2, p. 238. https://doi.org/10.1134/S2075113317020137
- Fu, J., Fast Li<sup>+</sup> ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, p. 191.
- 12. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka N., and Adachi, G., Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 4, p. 1023.
- Kotobuki, M., Lei, H., Chen, Y., Song, S., Xu, C., Hu, N., Molenda, J., and Lu, L., Preparation of thin solid electrolyte by hot-pressing and diamond wire slicing, *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, p. 11670.

- Huang, Y., Jiang, Y., Zhou, Y., Hu, Z., and Zhu, X., Influence of Liquid Solutions on the Ionic Conductivity of Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolytes, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, p. 6016.
- 15. He, S. and Xu, Y., Hydrothermal-assisted solid-state reaction synthesis of high ionic conductivity  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ceramic solid electrolytes: The effect of  $Al^{3+}$  doping content, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 343, p. 115078.
- Mariappan, C.R., Yada, C., Rosciano, F., and Roling, B., Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ceramics, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6456.
- 17. Cretin, M. and Fabry, P., Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System  $Li_{1+x}Al_xA_{2-x}^{IV}(PO_4)_3$  with  $A^{IV} = Ti$  or Ge and  $0 \le x \le$ 0.7 for Use as Li<sup>+</sup> Sensitive Membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 19, p. 2931.
- Lu, X., Wang, R., Zhang, F., and Li, J., The influence of phosphorous source on the properties of NASICON lithium-ion conductor Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 354, p. 115417.
- Yan, B. Zhu, Y., Pan, F., Liu, J., and Lu, L., Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Li-ion conductor prepared by melt-quench and low temperature pressing, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 278, p. 65.
- Perez-Estebanez, M., Isasi-Marín, J., Rivera-Calzada, Leon, A.C., and Nygren, M., Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of Nasicon-type materials, *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 651, p. 636.
- Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В., Беляевский, А.Т. Изучение ионного переноса в твердых электролитах со структурой NASICON методом импедансной спектроскопии. *Тр. Кольск. научн. центра РАН.* 2015. № 5(31). С. 389. [Kunshina, G.B., Efremov, V.V., and Belyaevsky, A.T., Ionic transport study of the solid electrolytes with NASICON structure by the impedance spectroscopy method, *Tr. Kol'sk. Nauchn. Tsentra Ross. Akad. Nauk* (in Russian), 2015, no. 31, p. 389.]
- 22. Xu, X., Wen, Z., Wu, X., Yang, X., and Gu, Z., Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3 x\text{Li}_2\text{O}$  (x = 0.0-0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, vol. 90, no.9, p. 2802.

https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x

- Sun, Z., Liu, L., Lu, Y., Shi, G., Li, J., Ma, L., Zhao, J., and An, H., Preparation and ionic conduction of Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solid electrolyte using inorganic germanium as precursor, *J. Eur. Ceram., Soc.* 2019, vol. 39, issues 2–3, p. 402.
- 24. Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li–La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.
- Куншина, Г.Б., Иваненко, В.И., Бочарова, И.В. Синтез и изучение проводимости Al-замещенного Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. Электрохимия. 2019. Т. 55. С. 734. [Kunshina, G.B., Ivanenko, V.I., and Bocharova, I.V., Synthesis and study of Conductivity of Al-substituted Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, Russ. J. Electrochem., 2019, vol. 55, p. 558.]

- Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 187.
- 27. Oliver, W.C. and Pharr, G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Research*, 2004, vol. 19, iss. 1, p. 3. https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3
- 28. Maslenikov, I.I., Reshetov, V.N., and Useinov, A.S., Mapping the elastic modulus of a surface with a NanoScan 3D scanning microscope, *Instrum. Exp. Tech.*, 2015, vol. 58, p. 711.

https://doi.org/10.1134/S0020441215040223

- 29. Chantikul, P., Anstis, G.R., Lawn B.R., and Marshall, D.B., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, vol. 64, iss. 9, p. 539. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10321.x
- Jackman, S.D. and Cutler, R.A., Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP, *J. Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 65. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.081
- Yan, G., Yu, S., Nonemacher, J.F., Tempel, H., Kungl, H., Malzbender, J., Eichel, R.-A., and Kruger, M., Influence of sintering temperature on conductivity and mechanical behavior of the solid electrolyte LATP, *Ceram. International*, 2019, vol. 45, iss. 12, p. 14697. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.191

УДК 541.6+544.1

# ВЛИЯНИЕ ДОНОРНОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ИОННЫЙ (O<sup>2-</sup>, H<sup>+</sup>) ТРАНСПОРТ В НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub> СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА<sup>1</sup>

© 2021 г. Н. А. Тарасова<sup>*a*, *b*</sup>, А. О. Галишева<sup>*a*, \*</sup>, И. Е. Анимица<sup>*a*, *b*, \*\*, А. А. Дмитриева<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</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: a.o.galisheva@urfu.ru \*\*e-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru Поступила в редакцию 29.11.2020 г. После доработки 04.03.2021 г. Принята к публикации 12.03.2021 г.

В работе проведен анализ влияния донорного допирования  $Nb^{5+} \rightarrow In^{3+}$  на транспортные свойства сложного оксида  $BaLaInO_4$ , характеризующегося структурой Раддлесдена—Поппера. Установлено, что полученные фазы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонного переноса. Показано, что донорное допирование  $BaLaInO_4$  приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости.

Ключевые слова: водородная энергетика, структура Раддлесдена–Поппера, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость роц. 10.21857/S0424857021080110

**DOI:** 10.31857/S0424857021080119

# введение

Новый структурный тип, производный от структуры перовскита, был впервые описан С.Н. Раддлесденом и П. Поппером в 1957 г. [1]. Эта слоистая структура может быть выражена общей формулой  $AX(A'BX_3)_n$ , где A, A' и B – катионы, X – анион, а n – количество слоев октаэдров в перовскитном блоке [A/A'BX<sub>3</sub>], разделенных слоями [A/A'X]. В однослойных фазах Раддлесдена–Поппера AA'BX<sub>4</sub> (n = 1) катионы A и A' занимают одну кристаллографическую позицию в блочном слое и имеют координационное число к. ч. = 9. В случае, когда A и A' один и тот же катион, общая формула может быть записана как A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>, и такие соединения относятся к структуре типа K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> [2]. Катионы В расположены в анионных октаэдрах [BX<sub>6</sub>] (к. ч. = 6).

Соединения, обладающие структурой Раддлесдена—Поппера, характеризуются различными физическими свойствами в зависимости от природы входящих в их состав элементов. Такие соединения могут быть использованы в качестве сверхпроводников [3, 4], магнитных [5, 6] и электродных материалов [7–11]. В последние десятилетия значительно увеличилось количество исследований, посвященных изучению материалов, пригодных для использования в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в связи с необходимостью создания эффективных и экологически чистых источников энергии [12-18]. В качестве электролитических материалов могут использоваться кислород-ионные и протонные проводники [19]. Использование протонных проводников в ТОТЭ по сравнению с кислород-ионными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочих температуры и повышение эффективности ТОТЭ [16, 17, 19–21]. Поэтому поиск и исследование новых высокопроводящих протонных проводников является одной из важных задач химического материаловедения.

Одним из перспективных представителей семейства однослойных блочно-слоевых структур AA'BX<sub>4</sub> является состав BaLaInO<sub>4</sub>. Уникальная возможность катионов In<sup>3+</sup> адаптировать разные координационные числа позволяет реализовать In-содержащим сложным оксидам различные кристаллические структуры. Например, известны ионные проводники со структурой перовскита и браунмиллерита на основе Ba-допированного LaInO<sub>3</sub> [22–24] и Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [25–31] соответственно.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

Возможность протонного транспорта в BaLaInO<sub>4</sub> и соединениях на его основе была описана нами ранее [32–35]. Доказано, что допирование катионных подрешеток в BaLaInO<sub>4</sub> приводит к значительному (до ~1.5 порядка) увеличению значений протонной проводимости. Однако фундаментальные закономерности переноса протона, в том числе влияние природы допанта на величину протонной проводимости, в блочно-слоевых структурах еще не установлены.

В настоящей работе изучено влияние допирования ионами Nb<sup>5+</sup> подрешетки индия на транспортные свойства сложного оксида BaLaInO<sub>4</sub>, характеризующегося структурой Раддлесдена— Поппера. Исследованы температурные и концентрационные зависимости общей проводимости в различных условиях влажности атмосферы и парциального давления кислорода. Проведена дифференциация общей проводимости на вклады – кислород-ионный и протонный, рассчитана подвижность протонов.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub> ( $0 \le x \le 0.10$ ) были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры ( $800-1300^{\circ}$ C) и многократных перетираниях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Для предотвращения возможного испарения компонентов в ходе высокотемпературного отжига синтез проводили в закрытых тиглях, в засыпках из порошков синтезируемых веществ. Температура первого отжига составляла 800°C, что обеспечивало начало синтеза до разложения карбоната бария и связывание бария в промежуточные фазы. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в Cu $K_{\alpha}$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале 2 $\theta$  = = 20°-80° с шагом 0.05° $\theta$  и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf Suite.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (**TГ**), и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия **MC**), в интервале температур 25–1000°C и скоростью нагрева 10°/мин. Перед измерениями образцы подвергали термической обработке во влажной атмосфере ( $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021

скоростью 1°/мин с целью получения гидратированных форм образцов.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ( $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>  $(pH_2O = 3.5 \times 10^{-5} \text{ атм})$ . Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа СО<sub>2</sub> из воздуха, для влажной атмосферы – с помощью 20%-ного раствора NaOH, для сухой – с использованием реактива "Аскарит". Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1350°С в течение 24 ч. Плотность образцов составляла ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 900°С в течение 3 ч.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц-1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000Р. Также проводились измерения электропроводности при варьировании парциального давления кислорода рО<sub>2</sub> в газовой фазе. Контроль рО2 осуществлялся электрохимическим методом. Использовались кислородные насос и датчик из керамики У-стабилизированного ZrO<sub>2</sub>. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T,  $pH_2O$ ,  $pO_2$ . Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа для соединения  $BaLaInO_4$  и допированных составов на его основе  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$  (x = 0.05, 0.10) показали, что образцы являются однофазными и характеризуются орторомбической симметрией (пространственная группа *Pbca*). В качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа на рис. 1 представлены результаты для (а) безводного  $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05}$  и (б) гидратированного  $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05}$  и $H_2O$ образцов.

Полученные для BaLaInO<sub>4</sub> значения параметров решетки хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [36]. Введение ионов Nb<sup>5+</sup> в In<sup>3+</sup>-подрешетку приводит к изменению объема



**Рис. 1.** Рентгенограммы безводного образца  $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05}$  (а) и гидратированного образца  $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05}$ ,  $nH_2O$  (б), показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

элементарной ячейки по сравнению с недопированным BaLaInO<sub>4</sub> (табл. 1). Несмотря на введение в In-подрешетку ( $r_{In^{3+}} = 0.80$  Å) иона с меньшим ионным радиусом ( $r_{Nb^{5+}} = 0.64$  Å), объем элементарной ячейки увеличивается [37]. Такое изменение обусловлено увеличением параметров *a* и *b*; параметр *c* уменьшается при введении допанта. Данное увеличение параметров может быть объяснено образованием междоузельного кислорода в блоке [La–O], которое сопровождается расширением межслоевого пространства в плоскости (*aOb*). Это вызывает увеличение параметров *a* и *b* [33, 38, 39] и, в итоге, увеличение объема элементарной ячейки.

Гидратация образцов приводила к изменению их симметрии с орторомбической (*Pbca*) на моноклинную (P2/m). Как и в случае безводных образцов, введение допанта приводило к увеличению объема элементарной ячейки (табл. 2).

Для определения возможности диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов BaLaInO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>4.05</sub>·nH<sub>2</sub>O и BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4.1</sub>·nH<sub>2</sub>O были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. По убыли массы гидратированных составов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного оксида (рис. 2). Совместно с ТГ-кривыми представлены резульмасс-спектрометрии таты для состава BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>4.05</sub> $\cdot n$ H<sub>2</sub>O. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200-700°С, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H<sub>2</sub>O. Выделения других возможных летучих веществ (СО<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>) не было обнаружено. Наличие нескольких сигналов на кривой ионного тока (H<sub>2</sub>O) было обусловлено наличием в структуре

Таблица 1.	Параметры	ячейки и	объем	ячейки	безводных	образцов
	<b>. .</b>					· ·

Образец	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
BaLaInO <sub>4</sub>	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	450.19(5)
$BaLaIn_{0.9}Nb_{0.05}O_{4.05}$	12.956(6)	5.918(0)	5.886(3)	451.34(5)
$BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.10}$	12.961(8)	5.938(5)	5.878(5)	452.70(9)

Таблица 2. Параметры ячейки и объем ячейки гидратированных образцов

Образец	<i>a</i> , Å	b, Å	c, Å	β, град	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
BaLaInO₄· <i>n</i> H₂O	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335(9)
BaLaIn <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.05</sub> O <sub>4.05</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.684(2)	14.716(0)	7.176(0)	92.85(2)	1 337(8)
$BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.10} \cdot nH_2O$	12.685(1)	14.722(3)	7.181(6)	92.89(8)	1 339(4)



**Рис. 2.** Данные термогравиметрии для образцов BaLaInO<sub>4</sub>:nH<sub>2</sub>O (*1*), BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>4.05</sub>:nH<sub>2</sub>O (*2*) и BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4.1</sub>:nH<sub>2</sub>O (*3*), а также данные масс-спектрометрии для образца BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>4.05</sub>:nH<sub>2</sub>O.

гидратированных образцов энергетически неэквивалентных гидроксо-групп, характеризующихся различным кристаллографическим положением и различной степенью участия в водородных связях. Подробный анализ был выполнен ранее [40] на примере образца  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.10}$ . Введение допанта приводит к росту степени гидратации, что может быть обусловлено увеличением параметров *a и b* при введении допанта и увеличением межслоевого пространства (т.е., увеличением размеров солевого блока).

Таким образом, исследуемые в работе допированные образцы, как и недопированный BaLaInO<sub>4</sub>, способны к поглощению воды из газовой фазы, несмотря на отсутствие в их структуре вакансий кислорода.

Поскольку было установлено, что исследуемые составы способны к диссоциативному поглощению воды, и, как следствие, для них может быть реализована протонная проводимость, то изучение электрических свойств проводилось в атмосферах с контролируемой влажностью.

На рис. З приведены типичные годографы импеданса для состава BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>4.05</sub> в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона при температуре 520°С. Годографы состояли из нескольких компонент, отвечающих объемному ( $C_{\rm o6} \sim 10^{-11} \, \Phi/{\rm cm}$ ) и зернограничному ( $C_{\rm r3} \sim 10^{-9} \, \Phi/{\rm cm}$ ) сопротивлению образца. Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной полуокружности ( $C_{\rm o6} \sim 10^{-11} \, \Phi/{\rm cm}$ ) на ось абсцисс (обработка Zview).

Температурные зависимости общей электропроводности для твердых растворов  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ , полученные в сухой атмосфере, представлены на



**Рис. 3.** Годограф импеданса для образца ВаLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>4.05</sub> в атмосфере сухого воздуха (1) и сухого аргона (2) при 520°С.

рис. 4а. Как видно, значения проводимости для допированных образцов выше на ~1.5 порядка величины по сравнению со значениями для недопированного BaLaInO<sub>4</sub>.

На рис. 4б представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при температуре 620°С. Как видно, при значениях  $pO_2$  выше  $10^{-4}$  атм, кривые проводимости имеют положительный наклон, что подтверждает вклад дырочной проводимости. Хорошее соответствие значений проводимости из области плато ( $10^{-18}-10^{-5}$  атм), где доминирует ионная проводимость, со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона (красные символы на рис. 4б), позволяет говорить о том, что значения, полученные в сухом азоте, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости.

При высоких температурах, значение электропроводности, полученные в атмосфере сухого аргона, были ниже значений, полученных в атмосфере сухого воздуха для всех образцов (рис. 4а), что подтверждает смешанный ионно-электронный характер проводимости:

$$1/2O_2 \Leftrightarrow O_i'' + 2h^{\bullet}. \tag{1}$$

Концентрационные зависимости кислородионной проводимости для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$  представлены на рис. 5. Как видно, введение  $Nb^{5+}$  приводит к значительному росту кислород-ионной проводимости.

Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ , полученных в атмосфере влажного воздуха (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки) представлено на рис. 6.

В температурной области появления протонных носителей заряда (ниже 500°С), значения проводимости, полученные в атмосфере влажно-



**Рис. 4.** Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$  в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки) (а), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при температуре 620°C для образцов x = 0 (1), x = 0.05 (2), x = 0.1 (3) (6).

го аргона, сравнимы со значениями, полученными в атмосфере влажного воздуха (рис. 6), т.е., не зависят от  $pO_2$ , что подтверждает ионный характер проводимости. Увеличение электропроводности в атмосфере влажного аргона, по сравнению с сухим аргоном (рис. 7) подтверждает наличие протонного вклада во влажных атмосферах. Протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона:

$$\sigma_{\rm H} = \sigma_{\rm BJ,Ar} - \sigma_{\rm cvx,Ar}, \qquad (2)$$

а ее температурные зависимости показаны на рис. 8.



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости кислородноионной проводимости, полученные в атмосфере сухого азота, для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ .



**Рис. 6.** Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ в атмосфере влажного воздуха (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки).



**Рис. 7.** Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ в атмосфере сухого аргона (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки).

Анализируя концентрационные зависимости протонной проводимости (рис. 9) для твердого раствора BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub>, видно, что при температурах выше 400°С допирование приводит к росту протонной проводимости, а при температурах ниже 400°С протонная проводимость увеличивается с увеличением концентрации допанта до x = 0.05, а затем уменьшается. Этот максимум хорошо коррелирует с минимумом на кривой концентрационной зависимости энергии активации *E*<sub>a</sub>, рассчитанной для температурного интервала 350—500°С. Значения  $E_{\rm a}$  для наиболее проводящего образца (x = 0.05) составляет ~0.55 эВ, что характерно для протонного транспорта. Для объяснения изменения протонной проводимости при допировании была рассчитана подвижность протонов µ<sub>н</sub> как:

$$\mu_{\rm H} = \sigma_{\rm H} / Zec_{\rm H} \,, \tag{3}$$

где  $\sigma_{\rm H}$  — протонная проводимость, Ze — заряд  $(Z = 1), c_{\rm H}$  — объемная концентрация протонов. Концентрация протонов  $c_{\rm H}$  рассчитывалась как:

$$c_{\mathrm{H}^+} = \frac{2n}{V_{\mathrm{sy}}},\tag{4}$$

где n — степень гидратации, 2n — количество атомов водорода в элементарной ячейке кристаллической решетки,  $V_{\rm sy}$  — объем элементарной ячейки (см<sup>3</sup>).

Как видно, температурные и концентрационные зависимости подвижности протонов (рис. 10 и 11) характеризуются теми же тенденциями, что и температурные и концентрационные зависимости протонной проводимости (рис. 8 и 9). Очевидно,

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 9 2021



**Рис. 8.** Температурные зависимости протонной проводимости для твердого раствора BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub>.

что, как и кислородно-ионный транспорт, протонный транспорт зависит от двух факторов: изменения концентрации носителей заряда и изменения их подвижности при допировании. Согласно термогравиметрическим исследованиям, увеличение концентрации допанта для  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ приводит к увеличению степени гидратации, т.е., к увеличению концентрации протонов. В то же время взаимодействие дефектов может приводить к образованию ассоциатов:

$$Nb_{In}^{\bullet\bullet} + 2(OH)'_{i} \rightarrow \left(Nb_{In}^{\bullet\bullet} \cdot 2(OH)'_{i}\right)^{\times}, \qquad (5)$$

и, соответственно, уменьшению подвижности протонов. При этом данный процесс проявляется



**Рис.** 9. Концентрационные зависимости протонной проводимости ( $\bullet$ ) и энергии активации ( $\blacksquare$ ) для твердого раствора BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub>.



**Рис. 10.** Температурные зависимости подвижности протонов для твердого раствора BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub>.



**Рис. 11.** Концентрационные зависимости подвижности протонов (•) и степени гидратации (•) для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ .

в большей степени в низких температурах, что хорошо демонстрируют зависимости для Nb-замещенных образцов. Числа переноса протонов были рассчитаны по формуле:

$$t_{\rm H^+} = \frac{\sigma_{\rm H^+}}{\sigma_{\rm obm}},\tag{6}$$

где  $\sigma_{\text{общ}}$  — значения проводимости из зависимостей  $\sigma$ —1/*T* в атмосфере влажного воздуха, и их зависимость от температуры представлена на рис. 12. Как видно, числа переноса протонов уве-



**Рис. 12.** Температурные зависимости чисел переноса протонов для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ .

личиваются с понижением температуры, и все исследуемые образцы являются преимущественно протонными проводниками при  $T \le 450^{\circ}$ C.

Таким образом, было установлено, что донорное допирование  $BaLaInO_4$  по подрешетке индия приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°С как недопированный, так и допированные образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса ~90%, при этом наибольшими значениями протонной проводимости характеризуется образец  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.05}O_{4.05}$ .

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом твердофазного синтеза получены составы BaLaIn<sub>1 – x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4 + x</sub> (0  $\le$  x  $\le$  0.10), рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что данные образцы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонного переноса. Установлено, что донорное допирование подрешетки индия приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°C как недопированный, так и допированные образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса ~90%.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ruddlesden, S.N. and Popper, P., New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type, *Acta Crystallogr.*, 1957, vol. 10, p. 538.
- Beznosikov, B.V. and Aleksandrov, K.S., Perovskite-Like Crystals of the Ruddlesden–Popper Series, *Crystallogr. Report.*, 2000, vol. 45, p. 792.
- Le Page, Y., Structural properties of Ba<sub>2</sub>RCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> high-*T<sub>c</sub>* superconductors, *Phys. Rev. B.*, 1987, vol. 36, p. 3517.
- Cheong, S-W., Thompson, J.D., and Fisk, Z., Properties of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and related compounds, *Physica C.*, 1989, vol. 158, p. 109.
- 5. Moritomo, Y., Tomioka, Y., Asamitsu, A., and Tokura, Y., Magnetic and electronic properties in hole-doped manganese oxides with layered structures:  $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ , *Phys. Rev. B.*, 1995, vol. 51, p. 3297.
- 6. Hector, A.L., Knee, C.S., MacDonald, A.I., Price, D.J., and Weller, M.T., An unusual magnetic structure in Sr<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>F and magnetic structures of K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type iron(III) oxides and oxide halides, including the cobalt substituted series Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1 - x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>Cl, *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, p. 3093.
- Sayers, R., Liu, J., Rustumji, B., and Skinner, S.J., Novel K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Type Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Compatibility with Electrolytes in the Intermediate Temperature Range, *Fuel Cell*, 2008, vol. 8, p. 338.
- Montenegro-Hernandez, A., Vega-Castillo, J., Mogni, L., and Caneiro, A., Thermal stability of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4 + δ</sub> (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes, *Internat. J. Hydrogen Ener*gy, 2011, vol. 36, p. 15704.
- Grimaud, A., Mauvy, F., Bassat, J.M., Fourcade, S., Marrony, M., and Grenier, J.C., Hydration and transport properties of the Pr<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> compounds as H<sup>+</sup>-SOFC cathodes, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 16017.
- Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Fourcade, S., Penin, N., Grenier, J.C., and Bassat, J.M., Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>: A new promising oxygen electrode material for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2016, vol. 317, p. 184.
- 11. Yatoo, M.A., Du, Z., Zhao, H., Aguadero, A., and Skinner, S.J.,  $La_2Pr_2Ni_3O_{10 \pm \delta}$  Ruddlesden–Popper phase as potential intermediate temperature-solid oxide fuel cell cathodes, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 320, p. 148.
- Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani, K., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
- Kan, W.H., Samson, A.J., and Thangadurai, V., Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem. A.*, 2016, vol. 4, p. 17913.
- 14. Yesid Gómez, S. and Hotza, D., Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2016, vol. 61, p. 155.

- da Silva, F.S. and de Souza, T.M., Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 26020.
- Zhang, Y., Knibbe, R., Sunarso, J., Zhong, Y., Zhou, W., Shao, Z., and Zhu, Z., Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500°C, *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, p. 1700132.
- Medvedev, D.A., Lyagaeva, J.G., Gorbova, E.V., Demin, A.K., and Tsiakaras, P., Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Progress in Mater. Sci.*, 2016, vol. 75, p. 38.
- Danilov, N., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Multifactor performance analysis of reversible solid oxide cells based on proton-conducting electrolytes, *Appl. Energy*, 2019, vol. 237, p. 924.
- Tarancon, A., Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 1130.
- Kochetova, N., Animitsa, I., and Medvedev, D., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
- 21. Wachsman, E.D. and Lee, K.T., Lowering the temperature of solid oxide fuel cells, *Science*, 2011, vol. 334, p. 935.
- 22. Sood, K., Singh, K., and Pandey, O.P., Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped LaInO<sub>3</sub> and their effect on conductivity, *Physica B.*, 2015, vol. 456, p. 250.
- Byeon, D.-S., Jeong, S.-M., Hwang, K.-J., Yoon, M.-Y., Hwang, H.-J., Kim, S., and Lee, H.-L., Oxide ion diffusion in Ba-doped LaInO<sub>3</sub> perovskite: A molecular dynamics study, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 282.
- 24. Hwang, K.-J., Hwang, H.-J., Lee, M.-H., Jeong, S.-M., and Shin, T.-H., The Effect of Co-Doping at the A-Site on the Structure and Oxide Ion Conductivity in (Ba<sub>0.5 - x</sub>Sr<sub>x</sub>)La<sub>0.5</sub>InO<sub>3 - δ</sub>: A Molecular Dynamics Study, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 3739.
- 25. Schober, T., Friedrich, J., and Krug, F., Phase transformation in the oxygen and proton conductor Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in humid atmospheres below 300°C, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 99, p. 9.
- Fisher, C.A.J. and Islam, M.S., Detect, protons and conductivity in brounmillerite-structured Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 355.
- 27. Kakinuma, K., Yamamura, H., and Haneda, H., Oxide-ion conductivity of the perovskite–type solid– solution system, (Ba<sub>1 - x</sub> - ySr<sub>x</sub>La<sub>y</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5 + y</sub>, Solid State Ionics, 2002, vol. 154, p. 571.
- Ta, T.Q., Tsuji, T., and Yamamura, Y., Thermal and electrical properties of Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> substituted for In site by rare earth elements, *J. Alloys Compd.*, 2006, vol. 408, p. 253.
- Jarry, A., Quarez, E., and Kravchyk, K., Rare earth effect on conductivity and stability properties of doped barium indates as potential proton-conducting fuel cell electrolytes, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 216, p. 11.
- Tarasova, N. and Animitsa, I., The influence of anionic heterovalent doping on transport properties and chemical stability of F-, Cl-doped brownmillerite Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 739, p. 353.

- Tarasova, N. and Animitsa, I., Anionic doping (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) as the method for improving transport properties of proton-conducting perovskites based on Ba<sub>2</sub>CaNbO<sub>5.5</sub>, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 317, p. 21.
- Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped BaLaInO<sub>4</sub> with Ruddlesden-Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
- 33. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases  $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{4.05}$  (M = Ti, Zr) with Ruddlesden-Popper structure, *Solid State Sciences*, 2020, vol. 101, p. 106121.
- Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors Ba<sub>1+x</sub>La<sub>1-x</sub>InO<sub>4-0.5x</sub> with Ruddlesden–Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
- Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO<sub>4</sub> through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
- 36. Корона, Д.В., Обрубова, А.В., Козлюк, А.О., Анимица, И.Е. Гидратация и протонный транспорт в фазах со слоистой структурой  $BaCa_xLa_{1-x}InO_{4-0.5x}$  (x = 0.1 и 0.2). Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1439. [Korona, D.V., Obrubova, A.V., Kozlyuk, A.O., and Animitsa, I.E., Hydration and proton transport in

BaCa<sub>x</sub>La<sub>1 - x</sub>InO<sub>4 - 0.5x</sub> (x = 0.1 and 0.2) phases with layered structure, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, p. 1727.]

- Titov, Yu.A., Belyavina, N.M., and Markiv, V.Ya., Synthesis and crystal structure of BaLaInO<sub>4</sub> and SrLnInO<sub>4</sub> (Ln–La, Pr), *Reports National Academy Sci. Ukraine*, 2009, vol. 10, p. 160.
- 38. Troncoso, L., Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., and Aguadero, A., Introduction of interstitial oxygen atoms in the layered perovskite LaSrIn<sub>1 - x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4 + δ</sub> system (B = Zr, Ti), *Solid State Ionics*, 2015, vol. 82, p. 282.
- Troncoso, L., Arce, M.D., Fernández-Díaz, M.T., Mogni, L.V., and Alonso, J.A., Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites La<sub>1.2</sub>Sr<sub>0.8 - x</sub>Ba<sub>x</sub>InO<sub>4 + δ</sub>, New J. Chem., 2019, vol. 43, p. 6087.
- 40. Тарасова, Н.А., Галишева, А.О., Анимица, И.Е., Корона, Д.В. Гидратация и состояние кислородоводородных групп в сложном оксиде BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4.1</sub> со структурой Раддлесдена-Поппера. *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. С. 590. [Тагаsova, N.A., Galisheva, A.O., Animitsa, I.E., and Korona, D.V., Hydration and the State of Oxygen-Hydrogen Groups in the Complex Oxide BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4.1</sub> with the Ruddlesden-Popper Structure, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, p. 818.]

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.6.076

# ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ И ОТКРЫТЫМ КАТОДОМ

© 2021 г. А. И. Родыгин<sup>*a*, *d*, \*, А. П. Мельников<sup>*a*, *b*, *c*, *d*, \*\*, К. Г. Ивашкин<sup>*d*</sup>, А. В. Сивак<sup>*d*</sup>, А. М. Кашин<sup>*c*, *d*</sup>, Д. А. Иванов<sup>*a*, *b*, *c*</sup></sup></sup>

<sup>а</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия <sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия <sup>c</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия <sup>d</sup>OOO "Инэнерджи", Москва, Россия \*e-mail: rodyginAI@yandex.ru \*\*e-mail: melnikov.al.pe@gmail.ru Поступила в редакцию 08.04.2021 г. После доработки 11.04.2021 г. Принята к публикации 11.04.2021 г.

Разработка эффективных алгоритмов управления и конструкций батарей топливных элементов с протонообменной мембраной для эксплуатации при различных внешних климатических условиях является ключевой задачей, требующей решения при широком распространении и внедрении данной технологии. Для северных регионов особенно остро встает вопрос обеспечения процедуры быстрого пуска таких батарей при отрицательных температурах без каких-либо повреждений ключевых компонентов. В настоящей работе были изучены особенности низкотемпературной эксплуатации и предложен эффективный алгоритм низкотемпературного запуска маломощной портативной батареи топливных элементов с протонообменной мембраной (до 100 Вт) с открытым катодом и активным воздушным охлаждением.

**Ключевые слова:** PEMFC с открытым катодом, активное воздушное охлаждение, процедура холодного старта

DOI: 10.31857/S0424857021090073

# **ВВЕДЕНИЕ**

Технология топливных элементов с протонообменной мембраной (proton-exchange membrane fuel cell, **PEMFC**) одна из наиболее эффективных для использования в гибридных электромобилях, а также в системах резервного или первичного электропитания [1]. Одной из проблем, ограничивающих ее коммерческое использование, является разработка эффективных алгоритмов управления и конструкции батареи топливных элементов (**БТЭ**) для обеспечения процедуры быстрого пуска при отрицательных температурах (или "холодный старт") без каких-либо повреждений ее ключевых компонентов [2–4].

В случае БТЭ с жидкостным охлаждением возможно использовать различные процедуры холодного старта: внешний постоянный нагрев батареи или теплоносителя, продувка электродов мембранно-электродных блоков (МЭБ) нагретым воздухом, настройка параметров подводимых газов и т.д. [3, 5–7]. Тем не менее, целесообразно разрабатывать подобные системы мощностью от 3 кВт и выше; с другой стороны, БТЭ с открытым катодом и активным воздушным охлаждением достаточно эффективны для использования в силовых модулях мощностью от 10 до 3000 Вт, однако обладают рядом ограничений на возможные процедуры холодного старта.

Данная работа сосредоточена на комплексном тестировании батареи PEMFC с открытым катодом и активным воздушным охлаждением мощностью 100 Вт после подбора и изучения ключевых применяемых материалов и разработке эффективного алгоритма ее низкотемпературного запуска.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Паста с вязкостью 10 мПа с на основе электрокатализатора Pt/C (50 : 50 мас. %, Инэнерджи, Россия) и иономера Nafion<sup>tm</sup> D-1021 была нанесена на листы газодиффузионных слоев (ГДС,



Рис. 1. ВАХ низкотемпературной батареи топливных элементов при различных температурах окружающего воздуха и отключенном нагревательном элементе, а также при фиксированной температуре окружающего воздуха 10°С и различных мощностях нагревательных элементов.

Freudenberg, H23C3) с использованием автоматической установки для трафаретной печати. Результирующая загрузка по Pt составляла 0.15 и 0.4 мг см<sup>-2</sup> на аноде и катоде, соответственно. МЭБ с активной областью 13 см<sup>2</sup> были получены с использованием процедуры горячего прессования электродов и мембраны (Nafion<sup>tm</sup> NR-211) при температуре 130°C и давлении 80 кг см<sup>-2</sup> в течение 3 мин.

С помощью полностью автоматизированного робота-манипулятора на поверхность графитовых биполярных пластин толщиной 2.8 мм (Инэнерджи, Россия) наносился однокомпонентный нейтральный силиконовый герметик 1042-Е (Силагерм, Россия). Для активного воздушного охлаждения БТЭ из 20 МЭБ использовался вентилятор SanAce (11 Вт, 12 В).

Для климатических испытаний использовалась климатическая камера (Shanghai Zundar Technology). Исследуемый интервал температур составлял –40...+40°С без контроля относительной влажности воздуха. Для регулируемой нагрузки БТЭ и регистрации снимаемых параметров использовалась система тестирования батарей топливных элементов МПНх40 (Инэнерджи, Россия). Для измерения температур в воздушные каналы БТЭ при сборке были установлены 9 терморезисторов (10 кОм, Murata). Внешний нагрев осуществлялся при помощи торцевых электрических нагревательных пластин с регистрацией параметров тока и напряжения блока питания.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отсутствие повреждений мембраны МЭБ в процессе замерзания напрямую зависит от содержания и состояния воды в ее порах, и, следовательно, от оптимального управления водным балансом в процессе работы и при процедуре консервации [8]. Кроме того, замерзание воды в каталитическом слое и ГДС МЭБ приводит к разрушению ланных слоев и блокировке пор. что в свою очередь препятствует доступу газообразных реагентов. Таким образом, необходимо максимально удалить воду из функциональных слоев МЭБ после прекращения работы БТЭ, чему может способствовать использование соответствующих материалов МЭБ (ГДС с гидрофобной обработкой и каталитический слой с оптимизированным содержанием иономера и специальным углеродным носителем и т.д.) [9, 10]. Биполярные пластины с нанесенным гидрофобным покрытием также помогают организовать эффективный отвод воды при продувке анодной области батареи [11]. Стоит также отметить, что в данной работе для герметизации БТЭ был выбран нейтральный однокомпонентный силиконовый герметик, температура стеклования (Tg) которого близка к -40°С, что делает его весьма многообещающим кандидатом для использования в низкотемпературных PEMFC [12].

Для собранной БТЭ были измерены вольт-амперные характеристики (**BAX**) при различных температурах окружающего воздуха. Из результатов, представленных на рис. 1, можно заключить, что оптимальная температура в воздушном канале соответствует 30°С.

Для эксплуатации БТЭ при температурах ниже комнатной были подобраны мощности торцевых нагревательных элементов, обеспечивающие ВАХ, максимально близкие к оптимальным, представленным на рис. 1. На рис. 2 показано, что ВАХ при 30 и 10°C окружающего воздуха возможно получить фактически идентичными при использовании во втором случае торцевого нагревателя, работающего при U = 12.0 В и I = 0.83 А. В проведенных экспериментах были подобраны значения используемой мощности вентилятора для наиболее эффективного отвода воды из реакционной зоны БТЭ и достижения максимальных мощностных характеристик. Несмотря на идентичность температурного поведения батареи, энергозатраты вентилятора при пониженной температуре были на 20% меньше.

Разработанная конструкция БТЭ и использование соответствующих материалов МЭБ позволили равномерно осуществлять нагрев всей батареи от торцевых нагревателей. Рисунок 3 демонстрирует температурные градиенты БТЭ во время работы при температуре окружающего воздуха 10°С без использования подогрева (а), а также в



**Рис. 2.** ВАХ БТЭ, полученные при: 30°С окружающего воздуха, 10°С окружающего воздуха с использованием торцевых нагревателей.

режиме нагрева от торцевых нагревателей при той же температуре (б).

Установлено, что регистрируемые температурные градиенты более 4°С критичны для исследуемой БТЭ, с точки зрения разных эффективных способностей к электрохимической реакции отдельно взятых МЭБ. На основе полученных результатов предлагается следующий алгоритм запуска/остановки БТЭ при эксплуатации ниже 0°С. Непосредственно после снятия нагрузки анодные и катодные каналы БТЭ продувались рабочими газами в течение 5 мин, после чего медленно прекращалась подача водорода и производилась разрядка напряжения холостого хода БТЭ через резистор, с поддержанием  $I \le 0.01$  А и включенным вентилятором для отведения воды с катода МЭБ. После подготовки проводилась заморозка образца БТЭ в климатической камере при температуре -40°С в течение 12 ч с последующим разогревом при максимальной мощности нагревателей с предотвращением возможности локального перегрева участка контактов нагревателей и образца выше температуры 90°С. После равномерного прогрева образца выше +5°С начиналась подача водорода до достижения напряжения холостого хода и наращивался ток нагрузки со скоростью до 0.05 А/с. На рис. 4 представлены ВАХ, полученные: 1) при температуре окружающего воздуха 30°C, 2) при температуре окружающей среды в -40°С. Важно отметить, что подобрать параметры нагрева и вентилятора для достижения абсолютно идентичных ВАХ оказалось практически невозможным. Предполагается, что это связано с возрастающим градиентом температур между



**Рис. 3.** Температурные градиенты, наблюдаемые внутри батареи топливных элементов при температуре 10°С: (а) без дополнительного нагрева, (б) при использовании нагрева от торцевых нагревателей батареи мощностью 10 Вт. Данные были получены путем двухмерной интерполяции показаний 9 терморезисторов, расположенных в воздушных каналах БТЭ, отмеченных знаком (\*).



**Рис. 4.** ВАХ, полученные: (1) при температуре окружающего воздуха  $30^{\circ}$ С, (2) после достижения равновесия в  $30^{\circ}$ С внутри БТЭ при температуре окружающей среды в  $-40^{\circ}$ С.

отдельными частями батареи топливных элементов, особенно в плоскости каждого из МЭБ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе был собран образец батареи топливных элементов с протонообменной мембраной с открытым катодом и активным воздушным охлаждением с использованием материалов, пригодных для эксплуатации при отрицательных температурах. Показана теоретическая возможность и продемонстрирован практический способ консервации, последующего запуска и работы образца в условиях отрицательных температур.

# ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 05.605.21.0188 от 3 декабря 2019 г. (RFMEFI60519X0188)).

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. E4TECH, Fuel cell industry review, 2017.
- 2. Steele, B. and Heinzel, A., Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, vol. 414, p. 345.
- Jiang, W., Song, K., Zheng, B., Xu, Y., and Fang, R., Study on Fast Cold Start-Up Method of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Based on Electric Heating Technology, *Energies*, 2020, vol. 13, no. 17, p. 4456.
- 4. Bin Mohamad, A., A Review of Experiments on Cold Start of PEM Fuel Cells, *Appl. Mech. Mater.*, 2013, vol. 315, p. 851.
- 5. Tajiri, K., Tabuchi, Y., and Wang, C.-Y., Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 2, p. 147.
- 6. Bégot, S., Harel, F., and Kauffmann, J.M., Design and Validation of a 2 kW-Fuel Cell Test Bench for Subfreezing Studies, *Fuel Cells*, 2008, vol. 8, no. 2, p. 138.
- 7. U.S. DOE. *Progress Report for Hydrogen*, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program, 2002.
- 8. Wan, Z., Chang, H., Shu, S., Wang, Y., and Tang, H., A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energies*, 2014, vol. 7, no. 5, p. 3179.
- Gupta, M., Zhu, X., Melnikov, A.P., Mugtasimova, K.R., Maryasevskaya, A.V., and Ivanov, D.A., Sulfonated Polyimide–Silica Composite Membranes: Preparation, Morphology and Proton Conductivity, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, no. 11–12, p. 778.
- Amamou, A., Boulon, L., Kelouwani, S., Agbossou, K., and Sicard, P., Thermal management strategies for cold start of automotive PEMFC, *Vehicle Power Propuls. Conf.*, 2015, p. 1.
- Song, Y., Zhang, C., Ling, C.-Y., Han, M., Yong, R.-Y., Sun, D., and Chen, J., Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, vol. 45, no. 54, p. 29832.
- Töpler, J. and Lehmann, J., *Hydrogen and Fuel Cell.*, 2016, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. 125 p.