

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 12

Декабрь 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 12, 2023

Специальный выпуск на основе докладов XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022 (Новочеркасск, 18.10–22.10.2022). Часть 3

Реакционная способность анион-радикалов и дианионов органических соединений (обзор) <i>А. С. Мендкович, А. И. Русаков</i>	753
Наноккомпозиты ZnO/ZnWO_4 для фотоэлектрохимических приложений: синтез и свойства <i>А. А. Ульянкина, А. Д. Царенко, Т. А. Молодцова, М. В. Горшенков, Н. В. Смирнова</i>	790
Композиционные материалы на основе терморасширенного графита для биполярных пластин топливных элементов <i>В. Д. Ерошенко, В. Е. Андреева, Д. В. Токарев, О. А. Меденников, В. А. Клушин, Л. Н. Фесенко, Н. В. Смирнова</i>	798
Электрохимический синтез оксидов вольфрама в хлоридных растворах для экологического фотокатализа <i>А. А. Ульянкина, А. Д. Царенко, Т. А. Молодцова, Л. Н. Фесенко, Н. В. Смирнова</i>	807

Регулярные статьи

Влияние термообработки на структуру и функциональные характеристики PtCo/C -катализатора <i>А. К. Невельская, С. В. Беленов, Н. В. Топорков, А. Ю. Никулин</i>	814
Влияние свойств положительного электрода на время активации резервных химических источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца <i>П. А. Щеглов, Д. А. Самсонов, А. Б. Павленков, Т. Л. Кулова, А. Ю. Рычагов, Н. Ф. Никольская, А. А. Ширяев, А. М. Скундин</i>	824
Термодинамическое исследование Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ методом ЭДС с твердым Ag^+ -проводящим электролитом <i>А. Дж. Амирасланова, А. Т. Мамедова, С. З. Имамалиева, И. Дж. Алвердиев, Ю. А. Юсубов, М. Б. Бабанлы</i>	834
Влияние способа формирования катода на основе Pt_2CuO_4 на электрохимические характеристики планарного ТОТЭ электролит-несущей конструкции <i>Ю. О. Добровольский, Н. В. Лысков, Г. Н. Мазо</i>	843
Влияние способа синтеза слоистого диоксида марганца на свойства катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов <i>М. А. Каменский, А. Ю. Попов, С. Н. Елисеева, В. В. Кондратьев</i>	856
Анодное растворение Al в растворах KOH в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил <i>К. В. Рыбалка, Л. А. Бекетаева</i>	867
Растворы LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид: удельная электропроводность и электрохимическая стабильность <i>Е. Ю. Тюнина, М. Д. Чекунова</i>	872
Исследование особенностей электрохимического синтеза тонких пленок CNTS на подложках из титановой и танталовой фольги <i>В. В. Ракитин, Л. С. Феоктистова, М. В. Гапанович, А. В. Станчик, Д. М. Седловец</i>	884
Транспортные свойства композитов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ <i>Н. Н. Пестерева, А. Ф. Гусева, Н. А. Василенко, И. В. Бекетов, Н. В. Селезнева</i>	894

УДК 541.138.3;547.546;514.84

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОН-РАДИКАЛОВ И ДИАНИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР)^{1, 2}

© 2023 г. А. С. Мендкович^а *, А. И. Русаков^б

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

*e-mail: asm@free.net

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 12.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований реакций с участием π^* -анион-радикалов и π^* -дианионов. На примере трех, наиболее характерных для них, реакций рассмотрены основные факторы, определяющие реакционную способность этих частиц.

Ключевые слова: анион-радикалы, дианионы, электровосстановление, перенос электрона, квантово-химические расчеты, димеризация, протонирование, разрыв связи

DOI: 10.31857/S0424857023120071, EDN: QBSEHG

ВВЕДЕНИЕ

Термин ион-радикалы применительно к ионам с мультиплетностью, равной 2, был предложен Вейцем [1] в 1928 г. Интерес к ион-радикалам, имеющим отрицательный заряд, обусловлен тем, что они выступают в качестве высокореакционных интермедиатов в реакциях восстановления, нуклеофильного замещения, в разнообразных процессах образования и разрыва связи. В последние годы дополнительным стимулом интенсификации исследований в области химии анион-радикалов (АР) послужило то, что они, как было установлено, играют важную роль в метаболизме живых систем [2–4].

История исследований АР насчитывает более полутора сотен лет. Точно указать, когда было впервые зафиксировано образование АР органического соединения, довольно трудно. Приведенная в статье [5] ссылка на работу Лорана [6] (1836 г.), в которой наблюдалось образование ярко-синей окраски при реакциях превращения бензила, вряд ли можно трактовать как факт достоверного образования анион-радикальной частицы. В то же время не вызывает сомнения тот факт, что в литературе первые упоминания об АР как об особом типе частиц появляются только во второй половине XIX века. В частности, при опи-

сании разработанных в этот период методик синтеза органических соединений М. Бергло [7, 8] отмечал, что ряд ароматических соединений с расплавами щелочных металлов образуют окрашенные растворы, обладающие свойствами свободных радикалов. Интересно, что к этому моменту уже была известна реакция восстановительной димеризации [9], которая, как будет показана далее, оставалась в центре внимания исследователей ион-радикальных реакций и во все последующие десятилетия. Химия АР слишком обширна, чтобы описать и проанализировать все ее достижения в рамках одной обзорной статьи. Поэтому в данном обзоре мы ограничимся анализом работ, дающих наиболее полное представление о факторах, определяющих реакционную способность этих частиц в процессах образования и разрыва связи, а также теоретическим моделям, используемым для описания их реакционной способности. В качестве объекта анализа мы выбрали наиболее характерные для АР реакции димеризации, протонирования и элиминирования.

При рассмотрении теоретических подходов к описанию реакционной способности АР будут обсуждаться работы, в основном использующие аппарат квантовой химии. Это связано с тем, что в последние десятилетия наблюдается возврат интереса [10] к квантовохимическим дескрипторам реакционной способности (ДРС), для вычисления которых используются параметры электронной структуры реагентов. Возвращение интереса к этому типу дескрипторов, возможно,

¹ По материалам XX Всероссийского Соперования “Электрoхимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

² Обзор посвящается памяти профессора Вадима Павловича Гультяя.

было обусловлено тем, что их использование получило надежное теоретическое обоснование в рамках теории функционала плотности [11–14]. Это относится в первую очередь к таким глобальным дескрипторам, как электроотрицательность и химический потенциал [15], глобальная жесткость и мягкость [16], электрофильность [17] и нуклеофильность [18], а также локальным, относящимся к конкретной точке, индексам, таким как локальная мягкость [19] и функция Фукуи [20].

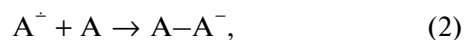
Применительно к АР и ДА вновь возникший интерес к ДРС обусловлен сложностями расчета электронной структуры даже изолированных ионов и, как следствие, поверхностей потенциальной энергии их реакций. Эти сложности хорошо иллюстрирует исследование реакции димеризации активированных олефинов [21]. Во многом это обусловлено наличием в АР электрона на молекулярной орбитали (МО) разрыхляющего типа, вследствие чего различия в энергии его высших занятых и низших свободных МО будут значительно меньше, чем в исходной нейтральной молекуле, и, следовательно, эффекты конфигурационного взаимодействия будут выражены сильнее. Как было показано [22–24], даже при расчете изолированных АР для получения корректных результатов приходится использовать ресурсоемкие многодетерминантные методы, что в ряде случаев делает проблематичным расчет поверхности потенциальной энергии их реакций.

Особое внимание в данном обзоре будет уделено теоретической модели [25–27] которая позволяет преодолеть эти трудности, так как не связана жестко с уровнем приближений метода, используемого для расчета электронной структуры реагентов. Эта модель предполагает связь величины константы скорости реакции с величиной энергии взаимодействия (ΔE_{MN}) реагентов М и N на начальном участке координаты реакции, на котором можно пренебречь изменением их ядерной конфигурации. Преимуществом данной модели является то, что на указанном участке координаты реакции, вследствие слабого перекрыwania молекулярных орбиталей, для описания межмолекулярных взаимодействий может быть использован аппарат теории возмущений [28–30]. Кроме того, данная теоретическая модель позволяет учесть и влияние сольватации [27]. Полученные в рамках данного подхода индексы успешно использовались для описания реакционной способности АР органических соединений различных классов [25–27].

1. ДИМЕРИЗАЦИЯ

Образование димерных продуктов может происходить как в результате сочетания двух АР (ре-

акция (1)), так и при взаимодействии АР с исходной молекулой [21, 26] (реакция (2)), а также реакции дианиона с исходной нейтральной молекулой [31–35] (реакция (3)):



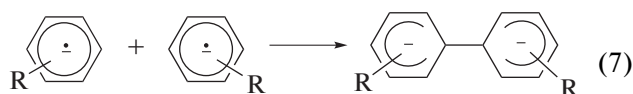
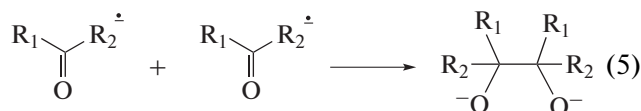
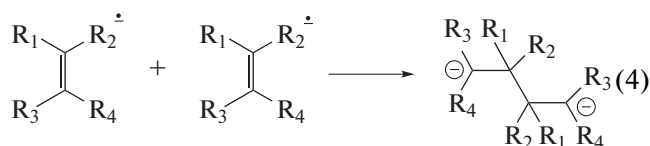
Вопрос о том, какой из двух путей образования димерных продуктов – (1) или (2) – является основным, в течение длительного времени оставался предметом острой дискуссии (см. библиографию в [21, 36]). Отчасти это было обусловлено тем, что в качестве кинетически независимых частиц продукты реакции (2) удается экспериментально наблюдать, как правило, только в твердых фазах [37]. Однако в рамках формализма упоминавшейся выше теоретической модели [25, 26] удалось показать [34, 38, 39], что константа скорости реакции (2) во всех случаях должна быть значительно ниже, чем реакции (1). Данный вывод находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными [40, 41]. Как следствие, за исключением специфических случаев, в растворах АР реакция (1) должна доминировать.

Реакция (3) сравнительно мало исследована. Тем не менее как теоретический анализ [25, 26], так и доступные экспериментальные данные [31–35] позволяют утверждать, что константа скорости данной реакции не может превосходить константу скорости реакции (1). Последнее в сочетании с повышенной, по сравнению АР, основностью дианионов делает реакцию (3) менее привлекательной с точки зрения синтеза димерных продуктов.

Димеризация π^* -АР всегда сопровождается уменьшением делокализации заряда и, следовательно, повышением энергии сольватации. Степень уменьшения делокализации зависит от природы реакционного центра. В тех случаях, когда реакции димеризации АР протекают по атомам двойной связи, заряд в димере практически полностью локализуется на двух реакционных центрах. Эта ситуация типична для АР олефинов [42–49] (реакция (4)), карбонильных соединений [32, 50–56] (реакция (5)), нитрозосоединений [57–61] (реакция (6)) и др.

Димеризация с участием атомов ароматического ядра (реакция (7)) приводит к димерным дианионам, в которых степень делокализации заряда лишь немного меньше, чем в исходных АР. Образование такого рода димерных продуктов характерно для АР ароматических углеводородов

[62], их производных [32, 63–69], гетероароматических соединений [70–72] и фуллеренов [73]



В тех случаях, когда димеризация протекает по реакционному центру, несущему заместитель, отличный от атома водорода, может наблюдаться

элеминирование этого заместителя. Примером может служить димеризация 2,4-динитрофторбензола, где уходящей группой является фторид-ион [74] (схема 1).

В рамках упоминавшейся ранее теоретической модели [25, 26] логарифмы констант скорости реакций димеризации АР (1) и (2) должны быть прямо пропорциональны значению ΔE_{MN} [38, 75, 76]. В случае реакций (1) и (2) при расчете величины ΔE_{MN} может быть использован ряд приближений [25, 26, 77], позволяющих получить простое выражение (I), согласно которому ΔE_{MN} зависит только от величины резонансного интеграла (β_{st}), суммарного числа электронов (v) на граничных молекулярных орбиталях (ГМО) реагентов и амплитуд волновой функции ГМО c_s и c_t на атомах взаимодействующих реакционных центров s и t :

$$\Delta E_{\text{MN}} = v c_s^m c_t^n b_{\text{st}}. \quad (I)$$

Эффективность использования ДРС такого типа подтверждают результаты ряда работ [38, 51, 69, 78].

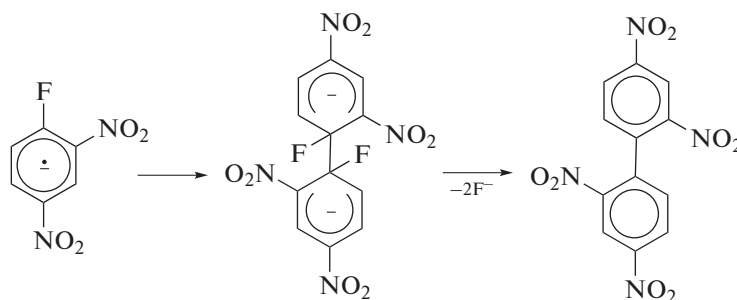
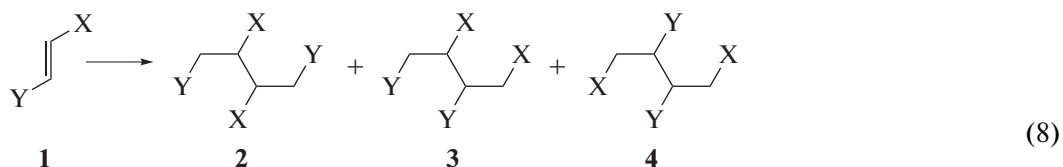


Схема 1.

Данная теоретическая модель [25, 26] позволяет рассчитать константы скорости конкурирующих реакций, протекающих по различным реакционным центрам. В частности она была успеш-

но использована [78] для количественного предсказания региоселективности катодной димеризации производных этилена (**1a–1b**):



а) X = CN, Y = Ph, б) X = CN, Y = CO₂Et, в) X = CO₂Et, Y = CONMe₂

Как видно из рис. 1, график соответствия теоретических [78] значений и экспериментального [79] выхода изомерных продуктов **2–4** имеет линейный характер, а точка его пересечения с осью ординат в пределах погрешности аппроксимации совпадает с нулевым значением. Последнее, в со-

четании с тем фактом, что наклон указанного графика близок к единице, свидетельствует об отсутствии систематических ошибок при теоретической оценке региоселективности реакции (1), связанных с использованием приближений при выводе соответствующих уравнений [25, 26].

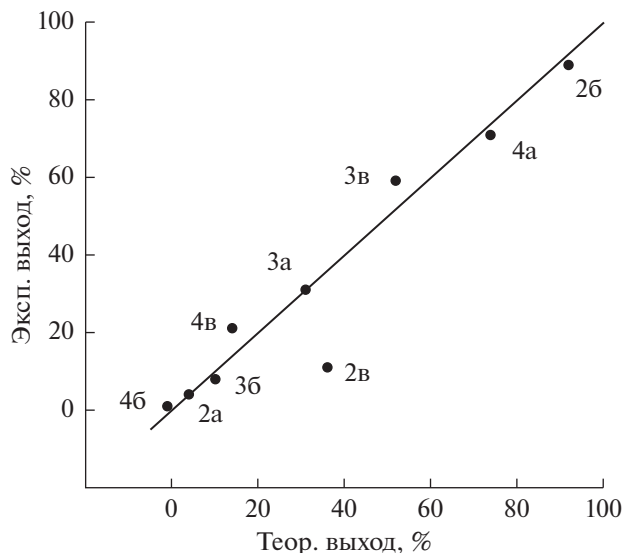


Рис. 1. График соответствия экспериментальных и теоретических значений выхода изомерных продуктов катодной димеризации производных этилена [78].

Димеризации АР является ключевой стадией реакции восстановительной димеризации карбонильных соединений. Эта реакция, впервые описанная в середине 19-го века [80] (1856), все еще остается актуальным методом синтеза пинаколов. Одним из наиболее интересных современных вариантов реализации этого метода является электрохимическая гидродимеризация карбонильных соединений, так этот процесс относится к категории *metal-free*. Следует отметить, что наряду с многочисленными процессами межмолекулярной электрохимической димеризации, в литературе можно найти и примеры аналогичных внутримолекулярных реакций с образованием циклических вицинальных диолов [81, 82].

Хотя большинство работ по исследованию механизма электрохимической димеризации карбонильных соединений были выполнены в буферных растворах, имеется целый ряд работ, где этот процесс изучался в номинально апротонных средах [33, 51, 68, 81–88]. Использование растворителей, для которых нехарактерна специфическая сольватация АР (например, DMF и ацетонит-

рил), а также катионов фонового электролита, не склонных к образованию тесных ионных пар с анионами (таких как катионы тетраэламмония), позволило исключить влияние указанных факторов на электронную структуру АР, в частности на распределение заряда и спиновой плотности. Благодаря этому, полученные данные позволили установить связь между параметрами электронной структуры, определенными методами квантовой химии, и реакционной способностью АР, в частности со скоростью димеризации [25, 26, 76], в том числе и протекающей с участием различных реакционных центров [76, 87]. Были также получены уравнения, связывающие между собой величины констант скорости реакций образования димерных продуктов в результате взаимодействия двух АР и исходной молекулы, дианиона и исходной молекулы [76, 87]. Значительно реже обсуждались вопросы, связанные с обратимостью реакции димеризации АР карбонильных соединений. По-видимому, последнее связано с тем, что димеризация АР с образованием С–С-связи, как правило, носит формально необратимый характер [81–88]. Последнее может быть связано с тем, что димерные дианионы обладают значительно более высокой, по сравнению с исходными АР, кинетической основностью, обусловленной меньшей делокализацией отрицательного заряда. Поэтому, наиболее типичной для них реакцией является протонирование (даже в средах с низкой протонодонорной активностью) с образованием соответствующих гидродимеров [21, 31, 56].

В то же время АР некоторых карбонильных соединений, формально не проявляющие склонности к сочетанию, на самом деле участвуют в обратимых реакциях димеризации, равновесие которых смещено в сторону мономеров. Примером может служить 9-флуоренон [89], АР которого демонстрирует высокую стабильность [90, 91]. Однако и в этом случае высокий выход пинакола может быть достигнут с использованием доноров протона и электрофилов, не обладающих соответственно кислотностью, достаточной для протонирования АР, и сродством к электрону, достаточным для протекания реакции переноса на них электрона от АР [89].

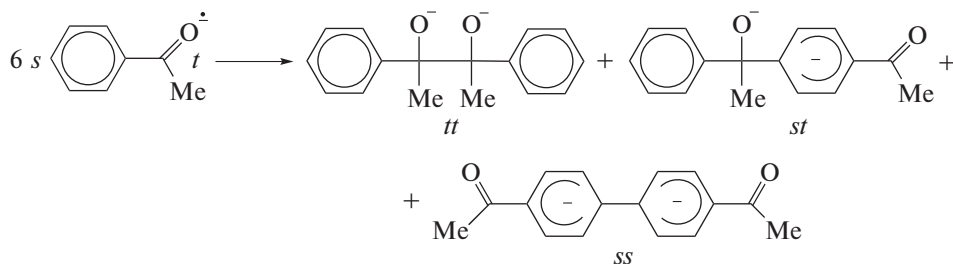


Схема 2.

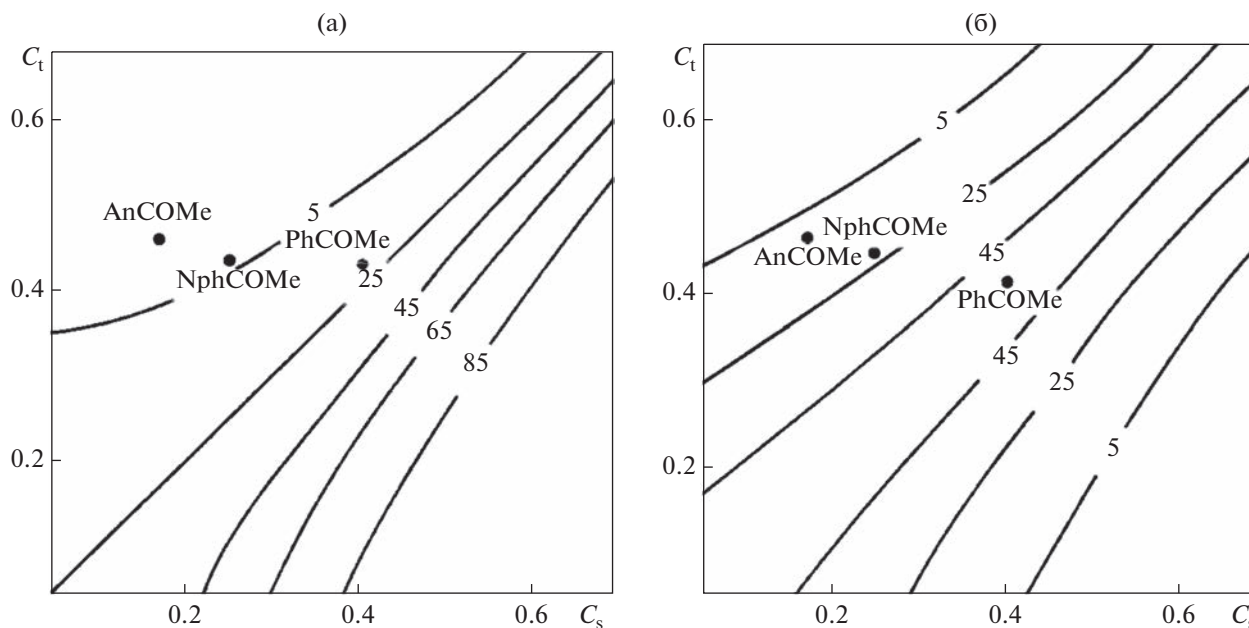


Рис. 2. Зависимость выхода (%) димера ss (а) и st (б) от величин амплитуды граничной молекулярной орбитали на реакционных центрах s и t [78].

Еще одной причиной, препятствующей достижению высокого выхода пинакола при восстановлении ароматических карбонильных соединений, может быть делокализация неспаренного электрона в их АР. Вследствие этого, так же, как и в случае ненасыщенных соединений, АР будет обладать несколькими центрами с соизмеримыми величинами спиновой плотности. Примером могут служить ароматические карбонильные соединения, основным продуктом димеризации АР которых (схема 2) в ряде случаев являются не пинаколы (tt), а димеры типа хвост–хвост (ss) и голова–хвост (st) [33, 67, 68].

Диаграммы (рис. 2) показывают, что, как и в случае ненасыщенных соединений, предсказываемые теорией выходы изомерных продуктов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями, и, следовательно, описанный выше подход к предсказанию региоселективности реакции димеризации может быть успешно использован и в случае АР ароматических соединений [78].

В целом, любое взаимодействие органических соединений с компонентами среды, в той или иной степени, сопровождается изменениями их электронной структуры и, как следствие, изменением их свойств и химического поведения [92–94]. В реакциях анионов сольватация играет особую роль, так как согласно классической работе Браумана и Блэра [95], именно она определяет их термодинамическую стабильность. Наличие в АР отрицательного заряда в сочетании со сравнительно высоко лежащей однократно заня-

той граничной молекулярной орбиталью делает эти частицы значительно более склонными к взаимодействию с компонентами среды по сравнению с исходными нейтральными молекулами. Взаимодействия с компонентами среды сказываются как на величине термодинамических параметров процессов образования АР и реакций с их участием, так и на электронной структуре этих частиц.

Согласно существующей классификации, неспецифической считается сольватация ионов, при которой основной вклад в энергию сольватации растворителя дают дисперсионное и электростатическое взаимодействия между растворенным веществом и молекулами растворителя. Важной особенностью неспецифической сольватации является то, что хотя она практически не сказывается на распределении электронной плотности в молекуле [96], но в тоже время может заметно менять орбитальные энергии [97, 98]. Энергия неспецифической сольватации АР значительно выше, чем энергия сольватации соответствующий нейтральной молекулы (табл. 47 в [27]).

Благодаря более высокой, чем в исходном АР, степени локализации заряда энергия сольватации продукта его димеризации, димерного дианиона, значительно превосходит суммарную энергию сольватации исходных АР. Так, например, согласно квантово-химическим расчетам, энергия сольватации двух изолированных АР акрилонитрила на 2.54 эВ ниже, чем энергия сольватации дианиона, образующегося в результате их димеризации в DMF и AN [21]. Таким образом, имен-

но благодаря сольватации свободная энергия димеризации АР в растворах во многих случаях имеет отрицательное значение в отличие от газовой фазы, где эта реакция является эндотермичной.

Как уже отмечалось, значения логарифма констант скорости димеризации линейно коррелируют с величинами $\Delta E_{\text{МН}}$. Поскольку наклоны графиков соответствующих корреляционных зависимостей, полученные с использованием констант скорости димеризации АР ароматических углеводородов, их карбонил- и нитропроизводных в различных апротонных растворителях практически одинаковы (табл. 60 в [27]), а выбор растворителя не сказывается на региоселективности процесса [51], следует полагать, что неспецифическая сольватация обычно не влияет на распределение спиновой плотности в АР. В то же время величины свободного члена корреляционного уравнения, а следовательно и константы скорости, для различных растворителей заметно отличаются и растут в ряду $\text{DMF} < \text{DMSO} < \text{PC} < \text{AN}$. Увеличение константы скорости димеризации АР при переходе от DMSO к AN наблюдалось как в случае ароматических [99], так и в случае ненасыщенных [100] соединений. Следует отметить, что в этом же ряду наблюдается симбатное изменение величин, характеризующих способность растворителя сольватировать анионы, таких как акцепторное число растворителя [101] (рис. 73 в [27]), энергия взаимодействия АР ароматических соединений с молекулами растворителя в газовой фазе [102], величина энергии переноса в указанные растворители крупных анионов [103].

Таким образом, можно сделать вывод, что величина константы скорости реакции димеризации АР растет по мере увеличения способности растворителя сольватировать анионы. Однако, в целом, в случае неспецифической сольватации влияние природы растворителя на скорость димеризации АР, как правило, невелико. Так, например, имеющиеся экспериментальные данные (табл. 3.2 в [26]) показывают, что константы скорости димеризации АР ароматических и гетероароматических соединений в DMF и AN отличаются не более чем на порядок.

В отличие от неспецифической сольватации, как уже отмечалось, обусловленной электростатическим и дисперсионным взаимодействиями, при специфической сольватации имеет место образование координационных и водородных связей между АР и молекулами растворителя. При специфической сольватации равновесные расстояния между молекулами растворенного вещества и растворителя значительно меньше, чем их ван-дер-ваальсовы радиусы, и, следовательно, интегралы перекрывания волновых функций могут быть достаточно велики. Как следствие, специ-

фическая сольватация должна в большей степени, чем неспецифическая, сказываться на энергии МО. При этом соответствующие изменения в АР могут происходить не только с граничной, однократно занятой [97], но и с высшей, двукратно занятой МО [97, 104]. В первом из указанных случаев влияние специфической сольватации может оказаться столь велико, что будет иметь место даже изменение порядка следования МО [105].

Одним из наиболее характерных типов специфического взаимодействия АР с компонентами среды является образование водородных связей. Образование водородных связей в результате переноса заряда, обменного и поляризационного взаимодействия будет сопровождаться существенным перераспределением электронной плотности в АР. Характер этого перераспределения качественно подобен происходящему при образовании ионных пар (см. ниже). В частности, сравнение спектров ЭПР АР ароматических производных в апротонных и протонных средах показывает [106–110], что образование водородных связей вызывает повышение спиновой плотности на атомах полярных функциональных групп и понижение ее на ароматическом фрагменте.

Исследованию процессов ассоциации АР с донорами водородной связи посвящены многочисленные исследования. Интенсивно изучаются, в частности, такого рода процессы для АР активированных олефинов [21, 111] карбонильных соединений [112–127], нитросоединений [128–130], азоароматических соединений [131] и др. Следует отметить, что образование водородной связи может происходить и между АР и исходной нейтральной молекулой [132].

Как и другие анионы, АР существуют в растворах, как правило, в виде ионных пар с катионами. В отличие от неспецифической сольватации, образование ионных пар может оказывать значительное влияние на кинетику и термодинамику их реакций вследствие вызываемых ими изменений в электронном строении ион-радикалов [26, 87, 133–135]. Возмущающее действие катиона на распределение спиновой плотности в АР определяется природой обеих частиц. В частности, образование ионных пар АР ароматических углеводородов, как правило, не сопровождается существенным перераспределением в них спиновой плотности [136], что, по-видимому, обусловлено расположением противоиона над центром ароматической системы. В то же время в ионных парах, образованных АР ароматических соединений, содержащих полярные заместители, такие например, как карбонильная, нитро- и циан-группы, катион будет находиться в плоскости ароматической системы, вблизи атома, несущего

максимальный отрицательный заряд [137–141]. Поскольку распределение заряда и спиновой плотности в АР обычно не совпадают, то такое расположение катиона должно вызывать значительное перераспределение плотности неспаренного электрона. В случае АР ароматических карбонильных соединений, образование ионных пар сопровождается увеличением спиновой плотности на атомах карбонильной группы [137, 142], что должно повышать скорость димеризации [26, 38]. Кроме того, следует также ожидать, что стабилизация димерного дианиона за счет образования ионных пар будет способствовать уменьшению степени обратимости димеризации, как это наблюдалось ранее для ряда ацетилпроизводных [84] и активированных олефинов [143]. Следует отметить, что степень влияния катиона растет по мере уменьшения его размера [144].

Увеличение в результате образования тесных ионных пар спиновой плотности на атомах полярной группы в ряде случаев позволяет избежать полимеризации, например при электрохимическом синтезе пинаколов гетероароматических карбонилпроизводных. Электролиз этих соединений в отсутствие катионов, способных образовывать тесные ионные пары, сопровождается интенсивным осмолением реакционной смеси [145], связанным, по-видимому, с процессами полимеризации с участием атомов гетероароматического цикла. В частности, электровосстановление 2-ацетилтиофена в апротонной среде на фоне солей тетраалкиламмония позволяет получить 2,3-ди(2'-тионил)бутандиол-2,3 лишь с выходом, не превышающим 15% [146]. В то же время присутствие в катодите солей лития, катионы которого образуют с АР тесные ионные пары и спо-

собствуют смещению спиновой плотности на карбонильную группу, сопровождается повышением выхода пинакона в 4.5 раза [146]. Аналогичным образом при электрохимической гидродимеризации 2-тиофенальдегида удалось добиться практически количественного выхода 1,2-ди(2'-тионил)этандиола-1,2 [147].

В отличие от упомянутых выше комплексов, роль, которую играют в реакциях АР процессы их ассоциации с исходной нейтральной молекулой и друг с другом, сравнительно мало изучена. Тем не менее, известно, что АР ароматических соединений наряду с димерными дианионами σ -типа, образующимися по реакции (7), способны образовывать так называемые π -димеры — супрамолекулярные комплексы с π -связанными фрагментами, расположенными параллельно на расстоянии, меньшем, чем нормальный вандер-ваальсов контакт (схема 3). В ряде случаев π -димеры АР различных соединений были выделены [148–153]. Существуют также данные, указывающие на возможность существования π -димеров и в растворах [148, 149, 154]. Равновесие между π - и σ -димерными формами дианионов в зависимости от состава среды и природы катиона фонового электролита также обсуждалось в обзоре [155]. Однако вопрос о том, протекает ли димеризация органических АР через образование π -димерного дианиона с последующей его трансформацией в σ -димер, в общем случае остается дискуссионным [148]. Исключение представляет АР 1,3,5-тринитробензола, димеризация которого (образование σ -димерного дианиона) протекает через образование π -димера [148]. Характерной особенностью данного π -димера является его способность фиксировать азот и кислород [148, 149] (схема 3).

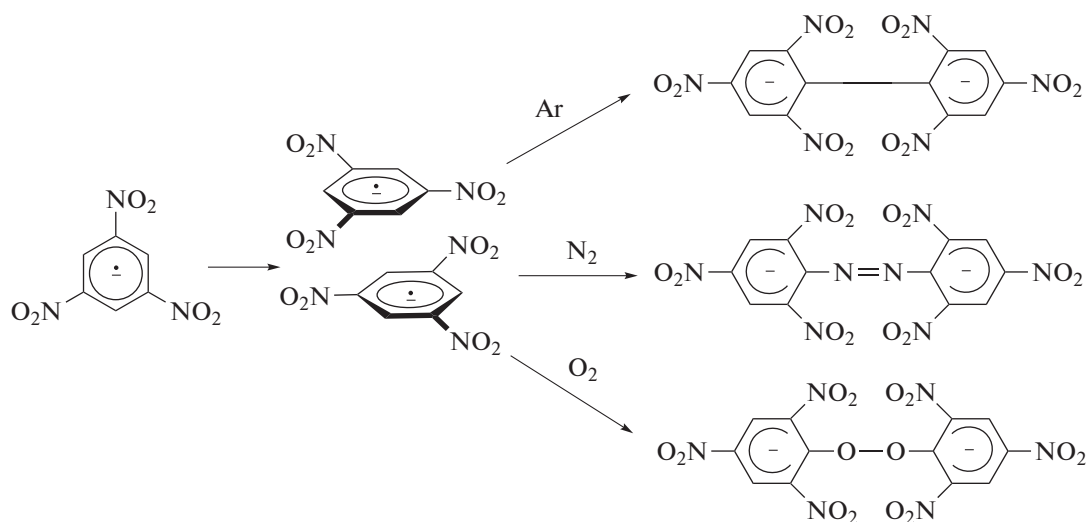
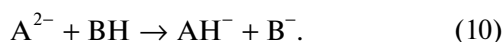
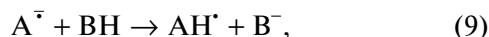


Схема 3.

2. РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ

Перенос протона является одним из важнейших химических процессов [156, 157], а реакция протонирования АР и дианионов — одной из наиболее характерных для этого класса частиц. Эта реакция является ключевой в процессах электрохимического [158–160] и химического [161] гидрирования ароматических и ненасыщенных соединений. В некоторых случаях данная реакция может быть использована для генерации оснований, участвующих в процессе нитроальдольной конденсации [162]. Специально следует также отметить особую роль реакции протонирования, сопряженной с переносом электрона, в биохимических процессах [4, 163].

Поэтому не вызывает удивления, что неоднократно, в том числе и в последние десятилетия, предпринимались попытки [25–27, 164–170] установить связь между электронной структурой АР и ДА и их поведением в реакциях протонирования:



Рассмотрение симметрии ГМО ряда АР ароматических молекул [166] позволило качественно объяснить их положение в общем ряду основности отрицательно заряженных частиц. По мнению авторов работы [166], аномально низкая, по сравнению с карбанионами, основность АР незамещенных ароматических углеводородов, имеющих $4n + 3$ π -электронов, обусловлена “антиароматическим” характером переходного состояния реакции (9), который в свою очередь связан со спецификой структуры ГМО АР. Поскольку структура ГМО АР и дианиона совпадает, то есть все основания полагать, что основность последнего также будет заметно ниже той, которую следовало бы ожидать исходя из наличия двойного отрицательного заряда.

В работе [165] было сделано предположение о существовании корреляционной зависимости k_9 от величин электронной плотности (ρ_s) на реакционном центре. Несмотря на приближенный характер такой реакционной модели и довольно произвольный выбор значений констант в корреляционном уравнении, с ее помощью был сделан ряд интересных качественных заключений, в том числе о влиянии электрического поля на реакцию (9) [165]. Менее успешной была попытка найти количественную зависимость между k_9 и ρ_s [166].

Наряду с параметрами электронной структуры, полученными в результате квантовохимических расчетов, для описания поведения АР в реакции протонирования применялись и экспериментально определяемые параметры, связанные

с энергией ГМО. В работе [168] предлагалось использовать для этой цели энергии длинноволнового перехода ($\Delta ES1 \leftarrow S0$). Было показано [168], что имеет место удовлетворительная линейная корреляция между значениями констант скорости протонирования АР 15 альтернантных углеводородов и частотами поглощения соответствующих нейтральных молекул.

В целом применение рассмотренных выше ДРС следует признать успешным лишь отчасти, поскольку, по нашему мнению, в рамках таких подходов могут быть предсказаны либо только региоселективность протонирования АР, либо относительные константы скорости этой реакции.

Более перспективным представляется использование в качестве меры реакционной способности АР в процессах протонирования электростатического потенциала [141, 171–173], создаваемого в данной точке пространства. Расчет карт электростатического потенциала, в принципе, позволяет не только определять предпочтительное направление присоединения протона к данному АР, но и сопоставлять скорости этого процесса для АР различных соединений. Однако на практике данный метод был использован, насколько нам известно, только для решения первой из этих двух задач. В частности, анализ карт электростатического потенциала для АР производных бензола показал [174], что кинетически предпочтительное направление атаки протона зависит от типа симметрии ГМО (А или S), который, в свою очередь, определяется природой заместителя. В случае заместителей $-F$, $-OH$, и $-NH_2$, являющихся донорами π -электронов (ГМО А-типа), положение минимумов на картах соответствует почти равновероятному присоединению протона по орто- и мета-положениям. Для соединений с π -акцепторными группами ($-CH=CH_2$, $-COOH$, $-NO_2$, $-CHO$) характерным является наличие двух, приблизительно равных по глубине, минимумов вблизи пара- и ипсо-положений.

Метод карт электростатического потенциала предполагает зарядовый контроль реакции, что действительно имеет место при использовании в качестве донора протонов сильных кислот. В более мягких условиях, например в случае, когда донор протонов — вода или алифатические спирты, применение модели [141, 174], не учитывающей орбитального фактора, приводит к принципиальным трудностям при описании реакционной способности амбидентных частиц, которыми являются АР большинства классов соединений.

Работой, лишенной этого недостатка, является [164]. Ее авторы предложили теоретическое описание реакционной способности ряда ароматических углеводородов в реакции протонирования в системе вода—DMF в рамках подхода, кото-

рый можно рассматривать как один из вариантов модели конфигурационного смещения [175]. В отличие от обсуждавшихся выше моделей, в качестве основного критерия для определения относительной кинетической основности различных центров использовалась не величина заряда, а энергия локализации. Авторам этой работы [164] удалось получить удовлетворительную корреляцию лишь при использовании двух варьируемых множителей, которые, по-видимому, с одной стороны, играют роль масштабных энергетических коэффициентов, а с другой — характеризуют выбранную реакционную серию и условия проведения реакции (растворитель, донор протонов). Это обстоятельство не позволяет рассматривать данный подход как достаточно перспективный и оставляет неясным вопрос о границах его применимости даже в рамках класса АР ароматических углеводов.

Теоретическое описание реакции (9) может быть дано и в рамках упоминавшегося выше подхода [25, 26]. Эта возможность была продемонстрирована [169, 176] на примере реакции протонирования АР ароматических углеводов, достаточно хорошо изученной экспериментально (табл. 1). Выбор данного класса соединений был продиктован в первую очередь тем, что это позволяет избежать осложнений, связанных с образованием водородных связей между электроотрицательными атомами функциональных групп и донорами протонов. Кроме того, как показывают результаты квантовохимических расчетов (табл. 3.4 в [26]), в пределах данного класса АР заряды на реакционных центрах невелики и их значения лежат в довольно узком интервале значений. Не менее важно и то обстоятельство, что, по имеющимся в литературе данным [177], изменением энергии сольватации также допустимо пренебрегать даже в обширных сериях АР соединений этого класса. Поэтому в первом приближении можно считать, что изменения $\lg k_0$ определяются главным образом изменением орбитального члена ΔE_{MN} .

$$\Delta E_{MN} = v \left(c_s^m c_t^n \beta_{st} \right)^2 / \epsilon_m^* - \epsilon_n^*, \quad (\text{II})$$

где v — суммарное число электронов на ГМО реагентов, c_s и c_t — амплитуды волновой функции ГМО на атомах взаимодействующих реакционных центров, s и t , β_{st} — резонансный интеграл, ϵ_m^* и ϵ_n^* — энергии ГМО АР и донора протонов.

По-видимому, именно этим обстоятельством обусловлен тот факт, что использование в качестве ДРС формального заряда на реакционном центре, как уже отмечалось выше, приводит к неудовлетворительным результатам [167], даже на качественном уровне. Примером, иллюстрирующим доминирующую роль ΔE_{MN} , может служить

отличие в величинах констант скорости протонирования АР антрацена и фенантрена. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и работе [178], значения констант скорости протонирования АР антрацена различными донорами протонов в апротонных растворителях заметно выше, чем АР фенантрена, хотя у последнего величина заряда и спиновой плотности на реакционном центре несколько выше (табл. 3.4 в [26]). В то же время ГМО АР фенантрена обладает более высокой (0.32 эВ), по сравнению с АР антрацена (−0.78 эВ), энергией (табл. 3.4 в [26]). Как следствие, разность орбитальных энергий АР фенантрена и доноров протонов значительно меньше, чем в случае АР антрацена, что, согласно уравнению (II), означает большую величину орбитального взаимодействия. Таким образом, степень адекватности описания, в рамках данного подхода, поведения АР в реакциях протонирования в значительной мере будет зависеть от корректности оценок значений ΔE_{MN} .

В отличие от реакций димеризации, где МО реагентов вырождены, разность энергий ГМО АР и донора протона может варьироваться в широких пределах. Анализ границ применимости аппроксимирующих выражений типа (I) и (II) для вычисления ΔE_{MN} , показал [26], что точность такого рода аппроксимаций определяется главным образом конкретными значениями энергии ГМО АР (ϵ_m^*) и донора протонов (ϵ_n^*) (рис. 3). На диаграмме (рис. 3), выделены две основные области, в пределах которых погрешность аппроксимации не превышает приемлемого уровня. Одна из них (область 2), достаточно обширная, отвечает протонированию АР соединений с высоким сродством к электрону донорами протонов с высоколежащей НВМО, к числу которых относятся вода и алифатические спирты. Для этих систем реагентов, как видно из диаграммы (рис. 3), допустимо использовать при вычислении величины ΔE_{MN} выражение, аналогичное (II).

Для практических целей может быть использован ДРС и более простого вида. В работах [25, 26, 181–183] было показано, что логарифмы значений экспериментальных констант скорости протонирования АР альтернативных углеводов водой [164], пропанолом-2 [168] и фенолом [25, 176] линейно коррелируют [27] с ДРС, представляющим отношение спиновой плотности на реакционном центре АР к разности энергий ГМО АР и донора протонов.

Наклон графика корреляционной зависимости, так же, как и в случае реакций димеризации, практически не зависит от природы донора протонов и растворителя [25, 27, 176], тогда как величина свободного члена корреляционного уравнения линейно растет с увеличением акцепторного числа растворителя [27]. Это позволяет заклю-

Таблица 1. Константы скорости протонирования анион-радикалов некоторых ароматических углеводородов и их производных

№	Анион-радикал	Донор протонов	Растворитель	$\lg k_9$	Литература
1	Нафталин	PhOH	DMSO	5.1	[176]
2	То же	PhOH	AN	6.1	[176]
3	То же	PhOH	DMF	5.5	[176]
4	То же	H ₂ OH	DMF	–2.3	[164]
5	То же	i-PrOH	i-PrOH	5.8	[168]
6	1,2,3,4-дибензнафталин	i-PrOH	i-PrOH	5.5	[168]
7	1-метилнафталин	PhOH	DMSO	5.3	[176]
8	1-фенилнафталин	PhOH	DMSO	3.9	[176]
9	2-фенилнафталин	PhOH	DMSO	4.3	[176]
10	2,2-бинафтил	PhOH	DMSO	2.7	[176]
11	Нафталин-1-карбоновая кислота	NphCOOH	DMSO	6.6	[176]
12	Фенантрен	PhOH	DMSO	4.6	[176]
13	То же	PhOH	AN	5.8	[176]
14	То же	H ₂ OH	DMF	–3.0	[164]
15	То же	i-PrOH	i-PrOH	5.5	[168]
16	Антрацен	PhOH	DMSO	3.4	[176]
17	То же	PhCOOH	DMSO	5.9	[176]
18	То же	PhOH	AN	5.5	[176]
19	То же	PhCOOH	AN	8.3	[176]
20	То же	EtOH	AN	0.3	[176]
21	То же	PhOH	DMF	3.7	[176]
22	То же	H OH	DMF	–3.7	[164]
23	То же	AcOH	DMF	5.0	[179]
24	То же	<i>n</i> -хлорфенол	DMF	4.7	[179]
25	То же	PhCOOH	DMF	6.5	[179]
26	То же	<i>n</i> -хлорбензойная к-та	DMF	6.7	[179]
27	То же	пентахлорфенол	DMF	7.8	[179]
28	То же	<i>i</i> -PrOH	i-PrOH	4.7	[168]
29	То же	PrOH	PrOH	5.5	[180]
30	То же	EtOH	EtOH	5.6	[180]
31	9-фенилантрацен	PhOH	DMSO	3.0	[176]
32	9-фенилантрацен	PhOH	AN	5.2	[176]
33	9-фенилантрацен	PhOH	DMF	3.3	[176]
34	9,10-дифенилантрацен	PhOH	DMSO	3.0	[176]
35	9,10-дифенилантрацен	PhOH	AN	3.7	[176]
36	9,10-дифенилантрацен	PhOH	DMF	1.9	[176]
37	1-хлорантрацен	PhCOOH	DMSO	4.9	[176]
38	1-хлорантрацен	ClCH ₂ COOH	DMSO	5.5	[176]
39	2-хлорантрацен	PhCOOH	DMSO	5.3	[176]
40	9-хлорантрацен	PhCOOH	DMSO	4.9	[176]
41	9,10-дихлорантрацен	ClCH ₂ COOH	DMSO	4.0	[176]
42	Антрацен-9-карбоновая кислота	AnCOOH	DMSO	6.4	[176]
43	1,2-бензантрацен	PhOH	DMSO	3.1	[176]
44	1,2-бензантрацен	PhCOOH	DMSO	5.5	[176]

Таблица 1. Окончание

№	Анион-радикал	Донор протонов	Растворитель	$\lg k_9$	Литература
45	1,2-бензантрацен	AcOH	DMSO	5.2	[176]
46	1,2-бензантрацен	PhOH	AN	5.0	[176]
47	1,2-бензантрацен	H ₂ OH	DMF	–4.3	[164]
48	1,2,3,4-добензантрацен	i-PrOH	i-PrOH	3.5	[168]
49	Кризен	PhOH	DMSO	2.8	[176]
50	То же	PhOH	DMF	3.1	[176]
51	То же	i-PrOH	i-PrOH	4.3	[168]
52	Пирен	PhOH	DMSO	0.9	[176]
53	То же	PhOH	DMF	1.0	[176]
54	То же	AcOH	DMSO	5.2	[176]
55	То же	PhOH	AN	3.5	[176]
56	То же	H ₂ OH	DMF	–4.9	[164]
57	То же	i-PrOH	i-PrOH	4.0	[168]
58	Бензо(а)пирен	i-PrOH	i-PrOH	3.4	[168]
59	Бифенил	PhOH	DMSO	3.7	[176]
60	То же	i-PrOH	i-PrOH	4.9	[168]
61	То же	PrOH	PrOH	5.6	[180]
62	То же	EtOH	EtOH	5.6	[180]
63	Перилен	PhCOOH	DMSO	2.2	[176]
64	То же	PhOH	AN	–0.2	[176]
65	То же	PhCOOH	AN	3.1	[176]
66	То же	i-PrOH	i-PrOH	1.3	[168]
67	То же	EtOH	EtOH	1.8	[180]
68	Тетрацен	i-PrOH	i-PrOH	2.6	[168]

чить, что величина константы скорости протонирования AP увеличивается с ростом способности растворителя сольватировать анионы.

Следует также упомянуть о том, что для построения корреляционных зависимостей могут быть использованы и глобальные ДРС, не учитывающие специфику реакционного центра. Возможность описания реакций протонирования ДРС данного типа была показана в работе [169], в которой была получена линейная зависимость логарифма константы скорости протонирования AP и ДА ароматических соединений от обратной величины разности энергий их ВЗМО и НВМО донора протонов, как рассчитанных методами квантовой химии, так и от определенных экспериментально формальных потенциалов образования AP и ДА и восстановления донора протонов.

В целом, для систем, характеризующихся значительными различиями в энергии ГМО, основными факторами, определяющими относительную величину констант скорости реакции (9) в одном и том же растворителе, являются плотность неспаренного электрона на реакционном

центре AP и разность энергии ГМО реагентов. В частности, именно сочетанием высокой степени делокализации неспаренного электрона и низкой энергии ВЗМО в AP и ДА фуллеренов объясняется их низкая основность [184],

Существенно иная ситуация возникает при взаимодействии AP и доноров протонов, имеющих близкие по энергии ГМО. Система такого типа соответствует область 1 на диаграмме (рис. 3), в которой использование аппроксимирующего выражения типа (I) не приводит к большим погрешностям при вычислении ΔE_{MN} . Поэтому, с учетом малых отличий в c_i^m для различных доноров протонов, можно сделать вывод, что величина k_9 в системах данного типа будет определяться главным образом степенью делокализации неспаренного электрона в AP.

Несмотря на то, что границы применимости уравнения (I), как видно из диаграммы (рис. 3), значительно уже, чем уравнения (II), оно наряду с теоретическим имеет и практическое значение. Обусловлено это не только тем, что на практике достаточно часто используются доноры протонов

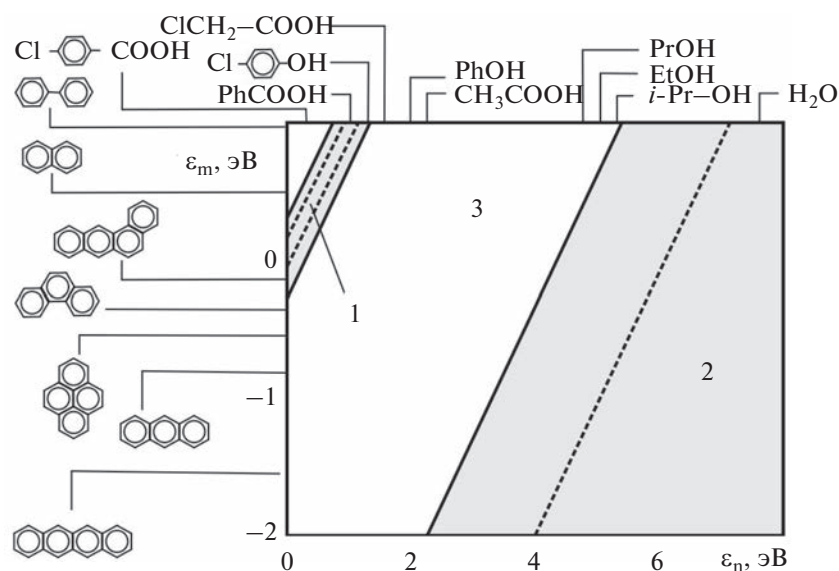
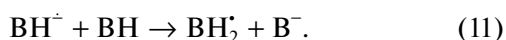


Рис. 3. Области применимости аппроксимирующих выражений (I) – 1 и (II) – 2 для оценки ΔE_{MN} для различных АР и доноров протона. Погрешность аппроксимации: сплошная линия – 5%, пунктир – 10% [26].

с низколежащей НВМО (например, бензойная кислота и ее производные), но и тем, что при генерации АР в апротонных средах в качестве донора протонов может выступать исходное соединение.



Поскольку в этом случае ГМО реагентов вырождены ($\epsilon_m^* = \epsilon_n^*$), то уравнение (I) перестает носить приближенный характер. Реакцией (11), которую обычно называют (на наш взгляд, не слишком удачно) самопротонированием, сопровождаются, как правило, восстановление соединений, обладающих достаточно хорошо выраженными протонодонорными свойствами. Библиография работ, посвященных исследованию кинетики реакции (11) с участием различных соединений, имеется в [185–187]. Следует отметить, что возможность переноса протона между двумя АР (т.е., “истинная” реакция самопротонирования) практически исключена, так как рост основности [188] при переносе на нейтральную молекулу электрона происходит симбатно с уменьшением ее протонодонорной способности. В целом, АР обычно являются значительно более слабыми кислотами, чем исходные нейтральные молекулы, даже в случае соединений, имеющих достаточно подвижные атомы водорода. Так, например, константы диссоциации бензойной кислоты и ее АР различаются на 7 порядков [189], а константы диссоциации *l*-нитрофенола и его АР на 10 порядков [190]. Поэтому примеры переноса протона между двумя АР в литературе отсутствуют. В то же время в литературе имеются многочисленные примеры реакции (11), в частности

для АР ОН- [170, 187, 191–196], NH- [197], –NOH [198] и СН-кислот [186].

Интересно, что в течение длительного времени отсутствовали доказательства существования реакции самопротонирования в случае АР ароматических карбоновых кислот. Впервые ее существование было показано в работе [187] на примере бензойной, 1-нафтойной и 9-антраценкарбоновой кислот. В этой же работе были экспериментально определены константы скорости реакции (11) для двух последних из перечисленных кислот (4.7×10^6 и $2.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ соответственно).

В рамках модели [25, 26] в работе [88] были рассчитаны теоретические величины отношения констант скоростей реакций самопротонирования и димеризации (k_{11}/k_1) для бензойной, 1-нафтойной и 9-антраценкарбоновой кислот. Указанные величины составляли соответственно 0.32, 0.05 и 0.12, что позволило предположить образование димерных продуктов при электровосстановлении в апротонной среде бензойной и 9-антраценкарбоновой кислот и практически полное их отсутствие в случае нафтойной кислоты. Экспериментальные результаты [90] подтвердили указанное теоретическое заключение.

Следует отметить, что в роли основания, протонируемого исходной нейтральной молекулой, может выступать не только АР, но и еще более основные продукты его реакций: восстановления – дианион [199] и димеризации – димерный дианион [56] (так называемые “grandparent–grandchild” реакции).

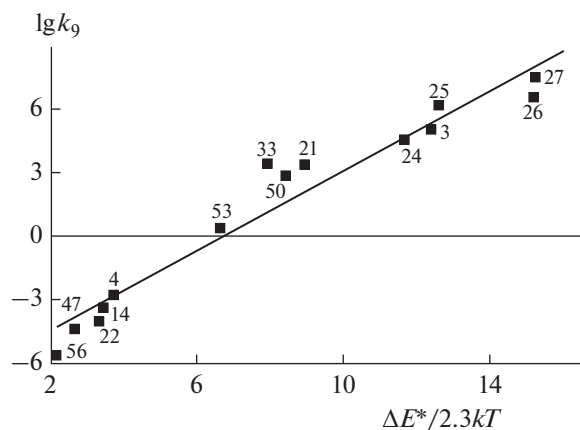


Рис. 4. Корреляционная зависимость между экспериментальными значениями $\lg k$ и величинами ΔE^* [26]. Номера точек соответствуют нумерации реагентов в табл. 1.

Из диаграммы (рис. 3) видно, что к области **1** могут быть отнесены не только процессы самопротонирования (11), но также и реакции между АР и донорами протонов, различие в энергии ГМО которых не превосходит 1.0–1.5 эВ. Этот вывод был подтвержден экспериментально [25, 26, 176].

Таким образом, реакции протонирования АР можно условно разделить на две группы. Константы скорости реакций первой группы зависят только от структуры ГМО АР, а второй – в равной мере определяются природой как АР, так и донора протонов. Критерием, позволяющим отнести конкретную реакцию к той или иной группе, служит величина энергетической щели между ГМО реагентов.

Хотя, как показано выше, достаточно широкий круг реакций протонирования АР может быть количественно описан с помощью упомянутых выше аппроксимирующих выражений (I) и (II), указанные выражения не позволяют с необходимой точностью предсказывать значения $\lg k_{12}$ для целого ряда систем, представляющих практический интерес (рис. 3, область **3**). Адекватное теоретическое описание всей совокупности реакций (9) требует использования более сложных выражений (уравнение (3.19) в [26]) для расчета энергии взаимодействия реагентов (ΔE^*) на начальном участке реакции (9). График корреляционной зависимости (рис. 4) между полученными [25, 26, 176] таким образом величинами ΔE^* и экспериментальными величинами $\lg k_9$ линейен в широком диапазоне (около 12 порядков) значений констант скорости реакции протонирования.

В рамках обсуждаемой модели (уравнение (3.19) в [26]) может быть описан и процесс протонирования дианионов (10).

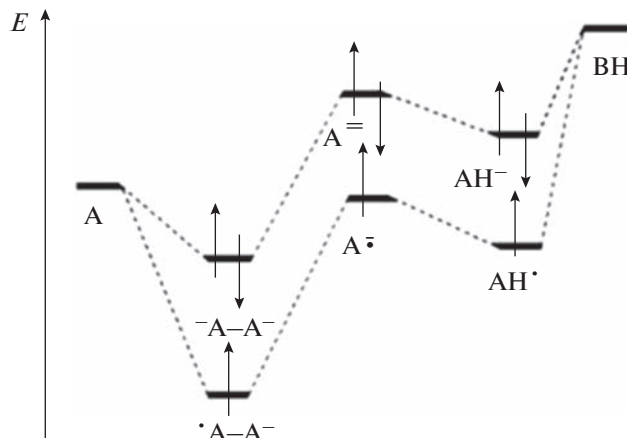


Рис. 5. Взаимодействие ГМО реагентов в реакциях (1), (3) и (9), (10).

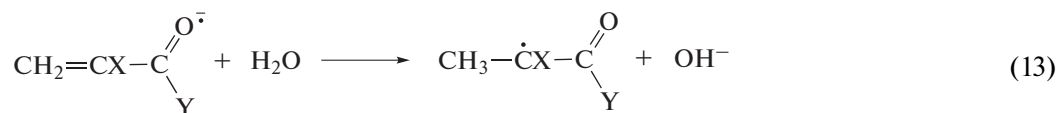
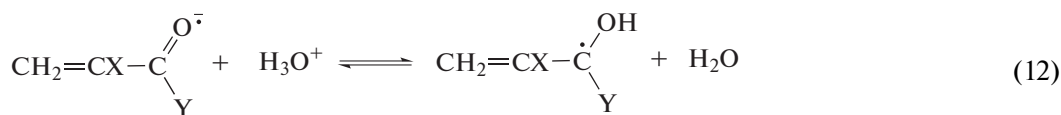
Поскольку энергия ВЗМО дианиона всегда значительно превосходит энергию ВЗМО соответствующего АР, кинетическая основность дианиона во всех случаях должна быть выше, чем основность АР того же соединения. Хотя дианионы играют в органической химии не меньшую роль, чем АР, в литературе довольно трудно найти пригодные для сопоставления значения k_9 и k_{10} . Тем не менее, в качестве примера можно указать, что в случае антрацена константы скорости протонирования в ТГФ дианиона метанолом [166] и АР этанолом [200] различаются приблизительно на 7 порядков. Учитывая, что энергии ГМО алифатических спиртов имеют близкую величину (рис. 3), можно считать, что указанное соотношение k_9 и k_{10} обусловлено главным образом уменьшением разности энергий ГМО основания и донора протонов при переходе от АР к ДА (рис. 5). В пользу этого свидетельствуют и результаты исследования кинетики протонирования АР и ДА нитробензолов [130, 169, 201–205]. В целом, несмотря на то, что в некоторых случаях [22–24, 169] может наблюдаться значительное отличие в распределении электронной плотности на ГМО АР и ДА, основным фактором, определяющим величину констант скорости их протонирования, является разность энергий ГМО основания и донора протонов.

Публикации, содержащие данные, характеризующие термодинамику реакции (10) также немногочисленны [91, 206]. Тем не менее, эти данные свидетельствовали о том, что основность исследованных π^* -дианионов ниже, чем основность моноанионов, образующихся при их протонировании. По мнению авторов [91], низкая основность π^* -дианиона, так же как низкая основность π^* -АР, связана со спецификой [166] структуры ГМО.

Таким образом, хотя относительная реакционная способность АР и дианионов в реакциях образования димерных продуктов и протонирования как бы противоположны: $\lg(k_1/k_3) > 0$, а $\lg(k_9/k_{10}) < 0$, в обоих случаях основным фактором, определяющим различие в химическом поведении этих частиц, является разность энергий их ГМО (рис. 5). Как следствие, согласно изложенным выше модельным представлениям, значения констант скорости орбитально контролируемых процессов протонирования должны возрастать в ряду реакций $k_9 < k_{10} < k_{11}$, а их региоселективность определяться распределением электронной плотности на ВЗМО.

Следует, однако, учитывать и то обстоятельство, что при использовании доноров протонов с высоко расположенной НВМО член ΔE_{MN} становится настолько малым, что при наличии у донора протонов большого положительного заряда на атоме водорода может доминировать зарядовое взаимодействие (см. раздел 3.2.1 в [26]), при котором протонирование АР идет по центру с макси-

мальным зарядом. В частности, доминирование зарядового взаимодействия наблюдалось при протонировании АР с ионом гидроксония. Так например, протонирование АР, содержащих акриловый фрагмент, молекулой воды происходит по β -атому углерода, на котором локализована граничная электронная плотность [207–211], тогда как их протонирование ионом гидроксония идет по атому кислорода [207, 209, 210, 212–215], несущему максимальный отрицательный заряд. При этом реакция с участием иона гидроксония (12) протекает с очень высокой скоростью [216] (порядка $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) и является обратимой, тогда как протонирование водой (13) – сравнительно медленный и необратимый процесс [207, 209–211]. Обратимо [217, 218] и с высокой скоростью протекает также и протонирование ионом гидроксония АР ароматических карбонильных соединений. В частности константа скорости присоединения протона к АР бензофенона составля-ет в пропанолe [219] $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.



Несовпадение в распределении спиновой плотности и заряда характерно для АР многих классов соединений, содержащих, например, карбонильные, нитро- и циан-группы, в том числе и для соответствующих производных ароматического ряда [26]. В последних граничная электронная плотность локализована, как правило, на одном из атомов ароматического цикла (табл. 3.1 в [26]), и, следовательно, орбитально контролируемая реакция протонирования должна приводить к гидрированным по ароматическому кольцу продуктам.

Из предшествующего обсуждения ясно, что данное направление реакции будет тем характернее, чем выше энергия ГМО АР. Действительно, образование продуктов указанного типа обычно наблюдается при электролизе соединений с достаточно отрицательными потенциалами восстановления, например эфиров ароматических и гетероароматических [220] кислот в присутствии мягких доноров протонов. В то же время восстановление алкилбензоатов в средах, содержащих жесткие протонирующие агенты, преимущественно приводит к ароматическим спиртам, т.е.

протонирование АР идет по атому кислорода, на котором локализован максимальный отрицательный заряд. Аналогичным образом влияет природа донора протона и на характер продуктов, образующихся при электровосстановлении метилового эфира тиюфен-2-карбоновой кислоты. В присутствии уксусной кислоты с высоким выходом (до 90%) образуется 2,5-дигидропроизводное, а в присутствии HCl – 2-тиениловый спирт [220].

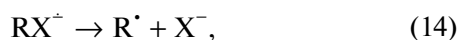
В отличие от реакций димеризации, природа растворителя довольно сильно сказывается на значениях констант скорости протонирования АР даже в тех случаях, когда взаимодействие АР с растворителем является неспецифическим (табл. 1). Константа скорости протонирования ароматических углеводородов фенолом увеличивается в ряду $\text{DMSO} < \text{DMF} < \text{AN}$ на 2.5 порядка. В работах [27, 176, 181] было показано, что свободные члены в корреляционных уравнениях, полученных для различных растворителей, линейно зависят от энергии сольватации анионов этими растворителями. Обобщенные уравнения, связывающие константы скорости протонирования различными донорами протонов в разных растворителях с

параметрами электронной структуры были получены в [26, 27].

Таким образом, в рамках данного подхода к описанию реакционной способности АР оказывается возможным адекватно предсказывать константы скорости протонирования АР различными донорами протонов в разных растворителях на основании данных об электронной структуре реагентов, рассчитанной в приближении изолированной молекулы и энергии сольватации анионов.

3. ДИССОЦИАЦИЯ СВЯЗИ

Образование АР происходит в результате переноса электрона на низшую вакантную орбиталь нейтральной молекулы — σ^* или π^* . Поскольку эта орбиталь имеет разрыхляющий характер, то появление на ней электрона вызывает дестабилизацию связей, проходящих через ее узловые плоскости. В ряде случаев величина дестабилизирующего эффекта может оказаться достаточной для того, чтобы АР распался с образованием свободного радикала и аниона по одной из двух возможных реакций:



Реакцию (14), в которой неспаренный электрон при разрыве связи сохраняется на том же фрагменте, где он был локализован в АР, принято называть “гомолитической”, а реакцию (15) — “гетеролитической” [221–224]. При определенных условиях может наблюдаться переход между этими двумя путями превращения АР в пределах одного гомологического ряда [225–227].

Изучению процессов элиминирования с участием АР, как будет показано ниже, посвящено значительное число работ. Одной из основных причин такого повышенного внимания исследователей к ним является то, что данные реакции представляют особый интерес, как для органического синтеза [228–230], так и для теоретической органической химии, например, с точки зрения интерпретации результатов экспериментальных исследований процессов электровосстановления [158, 231–238], нуклеофильного замещения [239–242]. Кроме того, в последние годы инициируемые переносом электрона реакции разрыва связи привлекли внимание исследователей, изучающих процессы, протекающие в биологических системах [243–247].

В литературе можно найти данные, количественно характеризующие реакции диссоциации связей различного типа. В качестве примера можно упомянуть реакции разрыва С–О-связи в АР арилалканолов [248], простых [249] и сложных

эфиров [250], фуллеренов, содержащих лактонные группы [251], С–N-связи в АР нитроароматических соединений [252, 253], С–S-связи в АР сульфонов [254–256] и сульфидов [257, 258], S–S-связи в АР дисульфидов [259–262], S–O-связи в АР эфиров сульфокислот [262], O–O-связи в АР органических пероксидов [263–277], N–N-связи в АР азидов [278] и С–С-связи [279–284], в том числе в производных фуллеренов [184], а также связи Si–галоген [285]. Разрыв связи N–O предполагается в АР оксимов [286], N-гидроксифталимидов [287] и N-арилгидроксиламинов [202, 288–291]. Обсуждалась региоселективность разрыва связи в АР арилтиоцианатов (С–SCN или CS–CN) [292–294] и сульфенатных эфиров (S–O или C–O) [295] в зависимости от структуры АР.

Особое внимание уделялось исследователями реакции расщепления связи углерод–галоген в АР галогенпроизводных как алифатических [296–304], так и ароматических [305–311] углеводородов. Это обусловлено в первую очередь тем, что образование АР данного класса соединений играет важную роль во многих реакциях, представляющих практический интерес, например в образовании реактива Гриньяра [312–316] и электрохимической генерации карбенов [317]. Кроме того, реакции АР галогенпроизводных наиболее подробно исследованы как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении [231, 232, 311, 318].

В отличие от галогенпроизводных, в литературе имеется лишь сравнительно небольшое число работ, в которых описано инициируемое переносом электрона отщепление ОН-группы. В частности, образование гидроксид-аниона наблюдалось [319] при электровосстановлении в апротонных растворителях производных метанола, содержащих ненасыщенные и ароматические заместители. В последующих работах [320, 321] была сделана попытка детализировать механизм этого процесса. Однако заключения, сделанные относительно первичных продуктов вызываемой переносом электрона диссоциации связи С–ОН, носили противоречивый характер. Так например, предложенный авторами [320] механизм электровосстановления 9-гидроксифлуоренила включал стадию элиминирования ОН-радикала из его АР, тогда как для близкого по структуре АР 9-флуоренола эти же авторы предположили элиминирование гидроксид-аниона [321]. Также оставалось неясным, является ли процесс переноса электрона в случае 9-флуоренола и родственных соединений ступенчатым или диссоциативным [321]. Образование АР не было зафиксировано и в случае реакции 1,1-дифенилметанола с сольватированным электроном [322]. Исследование [248] электровосстановления 9-флуоренола электроаналитическими методами в сочетании с квантовохимическими расчетами показало, что этот процесс сопровождается разрывом связи С–ОН в

его АР и образованием гидроксид-аниона и флуоренильного радикала, который восстанавливается до аниона флуорена (схема 4). Следует отметить, что, в отличие от арилгалогенидов, подвергаясь элиминированию гидроксил-группа в 9-флуореноле лежит вне плоскости ароматической системы, благодаря чему ограничения по симметрии (см. ниже) для реакции диссоциации его АР отсутствуют. Тем не менее, увеличение длины диссоциирующей связи здесь также сопровождается значительными структурными из-

менениями [248]. Интересно, что в данном случае имеет место процесс, обратный наблюдаемому при диссоциации АР арилгалогенидов, а именно увеличение планарности за счет изменения гибридизации атома С9 от sp^3 до sp^2 .

В ряде случаев в АР алканолов и родственных им соединений имеет место не элиминирование гидроксид-аниона, а диссоциация С–С связи. Такой процесс наблюдался для нитроспиртов [283] и пинаколов [284] (схема 4).

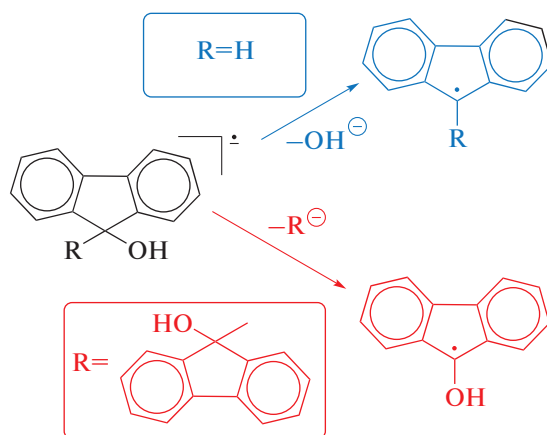


Схема 4.

Особый интерес представляет элиминирование гидроксид-аниона из АР гидросиламинов, так как восстановление гидросиламинной группы является заключительным этапом имеющего практическое значение многостадийного процесса электрохимического восстановления нитросоединений до соответствующих аминов [323]. Результаты экспериментальных и теоретических исследований [202, 288–291] показали, что АР, образующийся на первой стадии электровосстановления арилгидросиламинов, подвергается

реакции разрыва связи с элиминированием гидроксид-аниона, а общий механизм процесса электровосстановления включает реакции переноса протона и нуклеофильного замещения с участием исходного соединения и анионных продуктов (схема 5). Заслуживает упоминания тот факт, что характер образующихся продуктов в условиях электроаналитических методов и электролиза при контролируемом потенциале отличается [290], т.е. зависит от режима массопереноса вещества к поверхности электрода (схема 5).

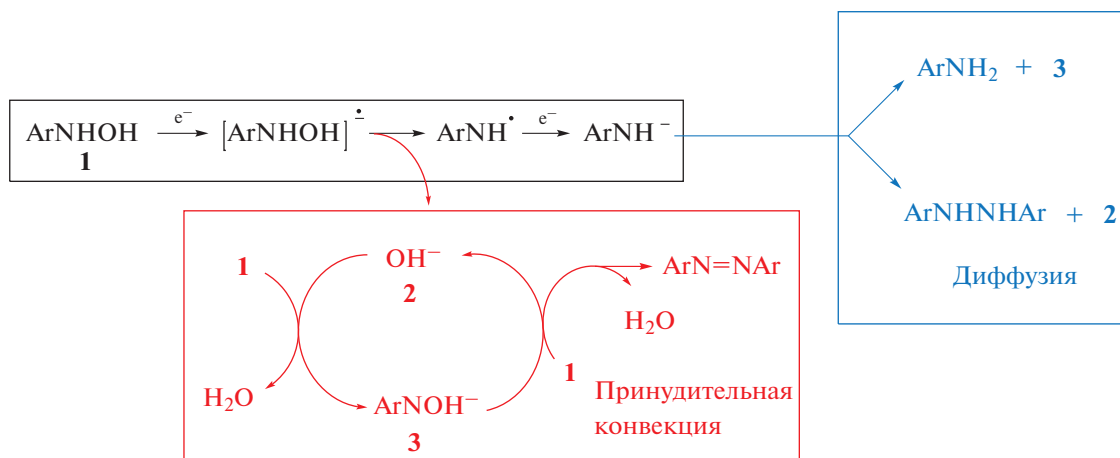
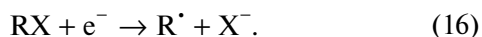


Схема 5.

В случаях, когда минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) анион-радикального состояния отсутствует, реализуется процесс, который принято называть диссоциативным переносом электрона:



Кинетика диссоциативного переноса электрона также являлась предметом многочисленных исследований [26, 231, 324–329].

Другой причиной, по которой перенос электрона может приобретать диссоциативный характер, является термическое возбуждение исходной молекулы [330, 311], поскольку колебательная энергия АР, образующегося в результате захвата электрона такой молекулой, будет во многих случаях превышать глубину минимума на его ППЭ.

Уже первые экспериментальные результаты, указывающие на существование диссоциативного переноса электрона, полученные в середине прошлого века [332, 333], привлекли внимание теоретиков [334], которые рассматривали этот процесс как перспективный объект для приложения теории переноса электрона [335], интенсивно развивающейся в этот период. Термодинамика процессов диссоциативного переноса электрона (16) также являлась предметом как экспериментальных [263, 264, 336], так и теоретических исследований, в том числе и неэмпирическими квантово-химическими методами [324]. Интерес к этой реакции сохраняется и до настоящего времени [231, 328, 329, 337, 338].

Как экспериментальные, так и теоретические данные указывают на то, что реакция диссоциативного переноса электрона (16) наиболее характерна для галогенпроизводных алифатических соединений. Наблюдаемый экспериментально [339] в конденсированных фазах безактивационный процесс расщепления связи в АР алкилгалогенидов обусловлен, по-видимому, тем, что в данных условиях они находятся в σ^* -состоянии, кривая потенциальной энергии которого имеет диссоциативный характер. Следует, однако, отметить, что при низких температурах в твердой фазе возможно существование указанных АР в виде комплексов $\text{R}^\bullet/\text{X}^-$ [340–342], характеризующихся малой (порядка нескольких процентов [339, 343]) спиновой плотностью на X^- и низкой энергией активации процесса диссоциации (для $\text{X} = \text{Br} - 1.56$ ккал/моль). Многочисленные расчеты ППЭ этих АР различными квантовохимическими методами [344–348] показывают, что на них отсутствуют минимумы, отвечающие σ^* -АР, но в ряде случаев имеется слабо выраженные минимумы, отвечающие упомянутым выше комплексам [344–346].

Для описания кинетики реакции (16) в принципе может быть использован аппарат теории переноса электрона [349–352]. Однако, поскольку в случае (16) перенос электрона сопровождается существенным искажением ядерного остова молекулы, ППЭ реактанта и продуктов в области пересечения могут носить существенно ангармонический характер. Поскольку в течение длительного времени теоретические доказательства корректности использования соответствующего формализма [349–352] для реакции (16) отсутствовали [353], то для решения этой задачи использовались в основном другие модели “классического” типа [331, 354, 355].

Использование моделей [263, 264, 331–336] для описания кинетики гомогенного и катодного диссоциативного переноса электрона на алифатические моногалогенпроизводные [331, 356] и бензилгалогениды [357] дало удовлетворительные результаты [264, 354]. Упомянутые модели [263, 264, 331–366] применялась также при исследовании реакции (16) с участием пероксидов [263–265, 267].

Тем не менее, данный подход, использующий упомянутые выше модели “классического” типа [331, 354, 355] вряд ли можно рассматривать как достаточно универсальный, так как он требует использования целого ряда экспериментально определяемых параметров, численные значения которых для многих соединений в литературе отсутствуют. Достаточно проблематичным является и учет сольватационных эффектов, осуществляемый введением эмпирических коэффициентов [358] для коррекции величин энергии активации газофазных реакций. Кроме того, при наличии в АР нескольких связей, способных диссоциировать, данная модель не позволяет предсказывать селективность реакции.

В отличие от описанной выше [331, 354, 355], модель [359], наряду с координатой, отвечающей реорганизации ядерного остова, включала координату, описывающую реорганизацию растворителя. Использование данной модели для описания кинетики гомогенного и электродного диссоциативных процессов переноса электрона на алифатические моногалогенпроизводные [356, 359] и бензилгалогениды [357] продемонстрировало ее возможности для описания процессов данного типа [276, 370]. Описанная модель применялась также при исследовании реакции (16) с участием пероксидов [263–265, 267, 336].

В работе [223] было дано квантовомеханическое описание неадиабатического диссоциативного переноса электрона в полярной среде. Наиболее общий подход к описанию реакции (16) с использованием экспоненциальных и кривых Морса (потенциал Морса) был реализован в работах [335, 360].

Теоретическое исследование факторов, определяющих какой из двух механизмов, (14) или (16) реализуется при переносе электрона на молекулу, было выполнено в работах [361–363].

Термодинамика процессов разрыва связи в АР (реакции (14) и (15)) являлась предметом значительного числа экспериментальных и теоретических исследований. Энтальпия реакции (14), в принципе, может быть вычислена на основании простого термодинамического цикла с использованием экспериментальных величин энергии диссоциации связи R–X в нейтральной молекуле и сродства этой молекулы и свободного радикала к электрону. Для конденсированных сред вместо величин сродства к электрону удобно использовать стандартные потенциалы пар нейтральной молекулы/АР и свободный радикал/анион. Однако, учитывая, что значения указанных параметров доступны далеко не для всех соединений, более универсальным представляется оценка энтальпии путем расчета методами квантовой химии полных энергий исходного АР и продуктов реакции. В работе [364] показано, что величины энтальпии, полученные этими двумя способами, хорошо согласуются между собой.

Энтальпия диссоциации связи зависит от природы атомов галогена и их числа в молекуле. Рост энтальпии происходит симбатно с увеличением числа атомов галогена в молекуле (т.е., с ростом сродства к электрону нейтральной молекулы RX) [361] и понижением сродства к электрону атома галогена в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Результаты полуэмпирических расчетов хлор-, бром- и иодпроизводных перфторалканов [365] показывают, что энтальпии реакций (14) и (15) в данном ряду меняются антибатно. Из полученных данных следует, что в газовой фазе для АР перфторалкилиодидов термодинамически более выгодной является реакция (15), а не (14). Пред-

почтительность же той или другой реакции для хлор- и бромпроизводных существенным образом зависит от структуры перфторалкильного фрагмента. Однако, как и следовало ожидать, в конденсированной фазе из-за сильной сольватации анионов галогенов для большинства галогенпроизводных более характерным оказывается процесс (14). Исключение, согласно результатам расчета [366], должен представлять АР перфтор-трет-бутилиодида, для которого энтальпия процесса (15) даже в DMF остается приблизительно на 27 ккал/моль ниже, чем энтальпия процесса (14). Данный результат полностью согласуется с тем экспериментальным фактом, что в отличие от соответствующего бромид перфтор-трет-гексилид при восстановлении цинком не дает продуктов присоединения по двойной связи гексена-1 [366].

Как показывает анализ рассчитанных [367] методом DFT и определенных по экспериментальным [234] данным в DMF величин энергии диссоциации связи углерод–галоген в АР галогенпроизводных ароматических соединений, для АР этого класса соединений в целом характерны такие же зависимости от величин сродства к электрону, как и описанные выше для АР алифатических галогенпроизводных.

Аналогичная зависимость наблюдается [202, 290, 291] и в случае нитропроизводных N-фенилгидроксиламинов, рост сродства к электрону которых в ряду *пара*-, *орто*-, *мета*- сопровождается уменьшением экзотермичности диссоциации связи N–OH в их АР. Как следствие, АР *мета*-производного оказывается настолько стабильным, что при электровосстановлении N-(3-нитрофенил)гидроксиламина диссоциации связи N–O предшествует диспропорционирование с образованием нестабильного дианиона [291] (схема 6).

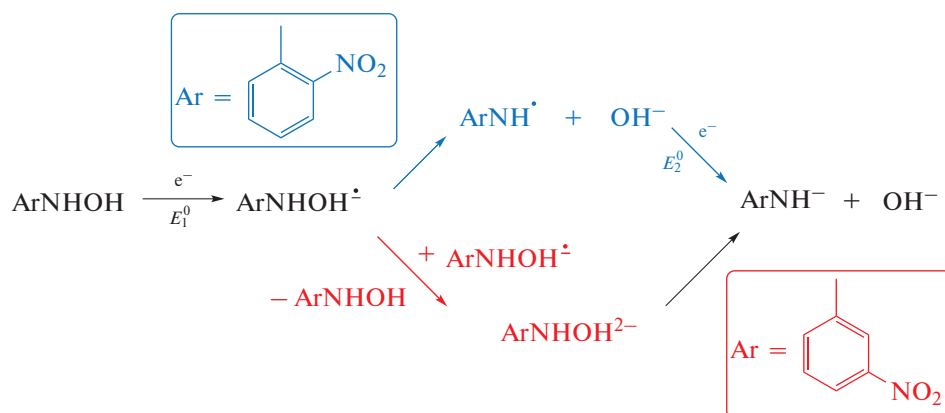


Схема 6.

Для исследования кинетики реакций диссоциации связей в АР использовались самые разнообразные методы, такие как циклическая вольтамперометрия [357, 368–371], электрохимический окислительно-восстановительный катализ [372–377], импульсный радиолиз [378–384], флеш-фотолиз [385] и лазерная фотоэмиссия [386–390]. Благодаря этому оказалось возможным экспериментально определить константы скорости диссоциации связи в АР как в конденсированной, так и в газовой фазе в интервале от 10^{-4} до 10^9 с $^{-1}$.

Наряду с экспериментальными методами, для оценки кинетических параметров реакции (14) использовались разнообразные теоретические подходы. В качестве примера можно привести результаты [367] расчета энергии активации реакции диссоциации связи углерод–галоген в АР ароматических галогенпроизводных методом DFT [367]. Результаты расчетов показали, что для АР этого класса соединений в целом характерен рост энергии активации реакции (14) по мере увеличения сродства к электрону соответствующих нейтральных молекул. В то же время для АР ароматических азидов наблюдается обратная зависимость [391].

В работе [392] было показано, что в случае АР фенил- и бензилгалогенидов как энергия активации, так и величина предэкспоненциального множителя существенным образом зависят как от расположения атома галогена относительно других функциональных групп, так и от его природы. В частности, наблюдается тенденция увеличения предэкспоненциального множителя в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. В то же время энергия активации реакции диссоциации связи в АР бромпроизводных выше, чем в АР соответствующих хлор- и иодпроизводных. Последнее может объясняться, по мнению авторов [391], наложением двух эффектов: уменьшением в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ энергии связи углерод–галоген и уменьшением в этом же ряду сродства к электрону атома галогена.

Наличие в бензилгалогенидах в геминальном положении по отношению к галогену трет-бутильной группы вызывает уменьшение предэкспоненциального множителя вне зависимости от природы галогена. В то же время ее присутствие различным образом влияет на энергию активации реакции (14) с участием хлор- и бромпроизводных, вызывая ее повышение в первом случае и понижение — во втором. Однако в целом, как отмечается в работе [392], для данной реакционной серии более характерным является симбатное изменение энергии активации и предэкспоненциального множителя. В частности, причиной малого отличия в величинах $\lg k_{14}$ для *o*- и *n*-нитробензилгалогенидов является взаимная компенсация этих параметров, увеличение которых наблюдается при переходе от *para*- к *ortho*-производным.

Зависимость скорости диссоциации связи N—ОН от положения заместителя наблюдалась также в случае АР нитропроизводных N-фенилгидроксиламинов. Согласно результатам квантово-химических расчетов, энергия активации этой реакции должна расти в ряду *para*-, *ortho*- и *meta*-производных [202, 291], что согласуется с экспериментальными данными [290, 291]. Анализ распределения спиновой плотности в АР N-(3-нитрофенил)гидроксиламина позволил [202] сделать вывод, что его стабильность обусловлена тем, что плотность неспаренного электрона отсутствует на связи N—О. Расчеты [290] поверхности потенциальной энергии процесса диссоциации АР N-(4-нитрофенил)гидроксиламина в свою очередь показали, что он протекает через характерное для реакций данного типа [158, 175, 393–395] образование нестабильной ион-радикальной пары:



Определенные на основании расчетов величины констант равновесия реакций образования и диссоциации ион-радикальной пары были близки к соответствующим экспериментальным значениям [290].

Природа растворителя сравнительно мало сказывается на кинетике реакции диссоциации связи (Раздел 3.2.4. в [27]). Например, для АР *n*-нитробензилхлорида отличия в величинах энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя, определенных в воде и изопропанол, невелики и составляют соответственно 0.6 ккал/моль и 1.3 (табл. 3.13 в [27]).

Приблизительно такие же, близкие к погрешности определения, отличия в энергии активации реакции с участием АР 9-циан-10-бромантрацена наблюдались и в ряду апротонных растворителей [396]. В работе [383] на примере АР хлорпроизводных ацетофенона и бензальдегида было показано, что значения $\lg k_{14}$ растут практически линейно с увеличением акцепторного числа растворителя. Хотя наклон графиков зависимостей $\lg k_{14}$ — акцепторное число растворителя для различных АР не совпадает, можно считать, что увеличению акцепторного числа на 10 единиц соответствует повышение константы скорости не более чем на 1–2 порядка [383]. Для большинства же близких по свойствам растворителей отличие в $\lg k_{14}$ не будет заметно превосходить точность экспериментального определения констант скорости, и поэтому при теоретическом описании реакций диссоциации связи (по крайней мере с участием АР ароматических соединений) сольватационными эффектами довольно часто пренебрегают.

Перенос электрона на молекулы замещенных ненасыщенных и ароматических соединений приводит, за исключением некоторых специфических случаев, к образованию π^* -АР. Для АР

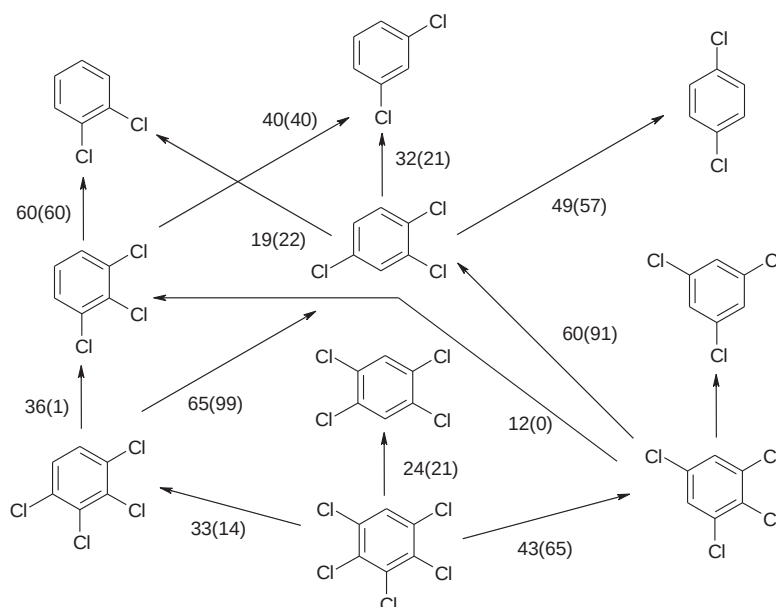


Рис. 6. Схема восстановления полихлорпроизводных бензола и выход продуктов, вычисленный на основании данных о распределении электронной плотности на ВЗМО соответствующих АР (в скобках экспериментальный выход) [402].

данного типа процесс отщепления заместителя является запрещенным с точки зрения орбитальной симметрии, так как образующийся при этом радикал $R^\bullet$ относится к σ -типу. Поэтому для реализации данного пути реакции необходим переход АР из π^* - в σ^* -состояние, в котором неспаренный электрон локализован на связи, подвергающейся диссоциации. Такой переход возможен в точке пересечения потенциальных кривых указанных состояний, которой в приближении граничных орбиталей соответствует вырождение по энергии π^* - и σ^* -МО. Согласно квантовохимическим расчетам [397–400], увеличение длины связи $Ag-X$ сопровождается стабилизацией σ^* - и дестабилизацией π^* -МО. Поэтому большинство моделей в качестве ДРС для описания этой реакции предполагает использование значения координаты реакции, при котором $\epsilon_\pi^* = \epsilon_\sigma^*$. Тем не менее, следует упомянуть и о подходе, в рамках которого вероятность диссоциации связи углерод-галоген принимается пропорциональной квадрату амплитуды ГМО на атоме углерода, образующего связь с атомом галогена [401–403]. Хотя область применимости ДРС такого типа довольно ограничена, так как он не позволяет предсказывать относительные величины k_0 для АР, не являющихся изомерами, данная модель может быть полезна для предсказания региоселективности реакции (14) в случае полигалогенпроизводных [402] (рис. 6). Из рисунка видно, что данный подход позволяет удовлетворительно предсказывать выход продуктов электровосстановления полихлорбензолов, хотя при этом и имеет место зани-

жение оценок выхода минорных продуктов и завышение выхода основного продукта. Причина переоценки, по сравнению с экспериментом, селективности дегалогенирования скорее всего заключается в том, что расчет электронной структуры АР в работе [402] проводился без оптимизации геометрических параметров.

Для описания реакции π^* -АР (14) используется также теоретическая модель, в которой эта реакция рассматривается как внутримолекулярный перенос электрона с π -системы на σ -связь $R-X$ [318, 398, 404–407], что позволяет применить для расчета энергии активации, как и в случае реакции (16), формализм теории переноса электрона.

Заслуживает упоминания тот факт, что модели, аппроксимирующие энергетический профиль реакции (14) потенциальными кривыми π^* - и σ^* -состояний, должны быть пригодны и для описания обратной реакции – образования АР в результате взаимодействия свободного радикала и аниона:



Реакция (17) представляет не только теоретический, но и большой практический интерес, так как является одной из ключевых стадий $S_{RN}I$ -процессов [223, 397, 399], в том числе и электрохимически инициируемых (см. библиографию в [408]). К сожалению, насколько нам известно, примеры успешного использования ДРС, вычисляемых в рамках описанных выше моделей для предсказания констант скорости реакции (17), отсутствуют.

Возможной причиной, по которой аппроксимация потенциальными кривыми π^* - и σ^* -состояний не позволяет дать вполне корректное описание энергетического профиля реакций (14) и (17), является наличие на последнем промежуточного минимума. Такой вид энергетического профиля, как уже отмечалось, в целом характерен для реакций, протекающих по механизму, запрещенному по обитальной симметрии [393, 394]. В пользу его наличия в случае реакции (17) свидетельствуют как теоретические соображения [175, 400], так и экспериментальные данные [395].

Поэтому было предложено [409] использовать в качестве ДРС для реакций (14) и (17) величины, характеризующие относительную стабильность этого промежуточного продукта, аналогичного [400] по своей природе упоминавшимся выше слабо связанным комплексам, образующимся при диссоциации алифатических галогенпроизводных.

Глубина промежуточного минимума может быть оценена по энергии стабилизирующего взаимодействия граничных орбиталей образующих его радикала и аниона. Эта энергия в свою очередь может быть вычислена в рамках теории ВМО, согласно [410, 411], по уравнению:

$$\Delta E_{RX} = H_{R,X}^2 / (\epsilon_X - \epsilon_R), \quad (III)$$

где ϵ_R и ϵ_X — энергии граничных орбиталей $R^\cdot$ и X^- , а $H_{R,X}^2$ — матричный элемент гамильтониана, описывающего их взаимодействие.

Использование при вычислении энергии стабилизирующего взаимодействия приближения Вольфсберга–Гельмгольца позволило предложить [25, 26] для вычисления данного ДРС сравнительно простое выражение (IV).

$$\Delta E'_{RX} = \frac{(\epsilon_X + \epsilon_R)^2}{\epsilon_X - \epsilon_R}. \quad (IV)$$

Выбор в качестве ДРС величины $\Delta E'_{RX}$ позволяет описать реакции (14) и (17) на основании легкодоступных данных об электронной структуре радикала.

Как было показано в работе [409], значения констант скорости разрыва связи для АР бром-, хлор- и иодпроизводных хорошо коррелируют с величинами $\Delta E'_{RX}$ в достаточно широком, от 10^{-6} до 10^{10} с^{-1} , диапазоне значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ввиду ограниченного объема данного обзора, мы рассмотрели только три наиболее характерные реакции АР. Тем не менее, мы надеемся, что на примере этих реакций нам удалось дать пред-

ставление о факторах, определяющих реакционную способность АР. Проанализированные в обзоре результаты исследований позволяют, на наш взгляд, сделать вывод, что повышенная, по сравнению с исходными нейтральными молекулами, реакционная способность АР и особенности их химического поведения обусловлены не только наличием у них отрицательного заряда и неспаренного электрона, но и тем, что указанный электрон находится на орбитали разрыхляющего типа. Значительное отличие в энергии этой орбитали и двукратно занятых связывающих орбиталей, а также ее диффузный характер делают возможным применение при рассмотрении реакционной способности АР приближения граничных орбиталей. Последнее в сочетании с аппаратом теории возмущения молекулярных орбиталей позволяет использовать для описания реакций АР сравнительно простые дескрипторы реакционной способности, основанные на данных о величинах плотности неспаренного электрона на реакционном центре, и отличия в энергии граничных орбиталей реагентов. Данный подход позволяет не только интерпретировать экспериментальные данные, но и предсказывать скорость и селективность реакций с участием АР на основании данных об их электронной структуре.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weitz, E.Z., Zur theorie der chinhydrone, *Electrochem.*, 1928, vol. 34, p. 538.
2. Greenberg, M.M., Ed., *Radical and Radical Ion Reactivity in Nucleic Acid Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2009, 472 p.
3. Squella, J.A., Bollo, S., and Nunez-Vergara, L.J., Recent developments in the electrochemistry of some nitro compounds of biological significance, *Current Organic Chem.*, 2005, vol. 9, p. 565.
4. Migliore, A., Polizzi, N.F., Therien, M.J., and Beratan, D.N., Biochemistry and theory of proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 3381.
5. Born, M., Ingemann, S., and Nibbering, N.M.M., Formation and chemistry of radical anions in the gas phase, *Mass Spectrometry Rev.*, 1997, vol. 16, p. 181.
6. Laurent, A., Benzoyl und Benzimid, *Ann. Chem.*, 1836, vol. 17, p. 88.
7. Berthelot, M., Ueber die Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1867, vol. 143, p. 97.
8. Berthelot, M., *Les carbures d'hydrogène, 1851–1901. Recherches expérimentales*. Paris: Gauthier-Villars, 1901. 3 vols.

9. Fittig, R., Ueber einige metamorphosen des acetones de essigsäure, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1859, vol. 110, p. 23.
10. Geerlings, P., De Proft, F., and Langenaeker, W., Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.*, 2003, vol. 103, p. 1793.
11. Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989. p. 142–197.
12. Li, Y. and Evans, N.S., The Fukui function: a key concept linking frontier molecular orbital theory and the hard-soft-acid-base principle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, p. 7756.
13. Domingo, L.R., Ríos-Gutiérrez, M., and Pérez, P., Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity, *Molecules*, 2016, vol. 21, p. 748.
14. Chandrakumar, K.R.S. and Pal, S., The concept of density functional theory based descriptors and its relation with the reactivity of molecular systems: A semi-quantitative study, *Int. J. Mol. Sci.*, 2002, vol. 3, p. 324.
15. York, D.M. and Yang, W., A chemical potential equalization method for molecular simulations, *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, p. 159.
16. Liu, S., De Proft, F., and Parr, R.G., Simplified models for hardness kernel and calculations of global hardness, *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101, p. 6991.
17. Perez, P., Domingo, L.R., Aurell, M., and Contreras, J.R., Quantitative characterization of the global electrophilicity pattern of some reagents involved in 1,3-dipolar cycloaddition reactions, *Tetrahedron*, 2003, vol. 59, p. 3117.
18. Gazquez, J.L., Cedillo, A., and Vela, A., Electrodonating and electroaccepting powers, *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, p. 1966.
19. Yang, W. and Parr, R.G., Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1984, vol. 82, p. 6723.
20. Ayers, P.W., De Proft, F., Borgoo, A., and Geerlings, P., Computing Fukui functions without differentiating with respect to electron number. I. Fundamentals, *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, p. 224107.
21. Costentin, C. and Savéant, J.-M., Dimerization of electrochemically generated ion radicals: mechanisms and reactivity factors, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 564, p. 99.
22. Михайлов, М.Н., Мендкович, А.С., Кузьминский, М.Б., Капранов, В.А., Русаков, А.И. Исследование строения анион-радикала 1,3-динитробензола многоконфигурационными методами. *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. vol. 12. С. 2645. [Mikhailov, M.N., Mendkovich, A.S., Kuz'minskii, M.B., Kapranov, V.A., and Rusakov, A.I., Electronic structure of 1,3-dinitrobenzene radical anion: a multiconfigurational quantum chemical study, *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol. 54, p. 2735.]
23. Mikhailov, M.N., Mendkovich, A.S., Kuzminsky, M.B., and Rusakov, A. I., A multiconfigurational study of anion-radical and dianion of 1,3-dinitrobenzene, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2007, vol. 847, p. 103.
24. Михайлов, М.Н., Мендкович, А.С., Кузьминский М.Б., Русаков, А.И. Исследование строения дианиона 1,3-динитробензола многоконфигурационными методами. *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. С. 1408. [Mikhailov, M.N., Mendkovich, A.S., Kuz'minskii, M.B., and Rusakov, A.I., Structure of the 1,3-dinitrobenzene dianion studied by multiconfigurational methods, *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol. 56, p. 1461.]
25. Мендкович, А.С., Гультей, В.П. *Теоретические основы химии органических анион-радикалов*. М.: Наука, 1990, 152 с. [Mendkovich, A.S., Gulytai, V.P., *The theoretical basis of chemistry of organic anion-radicals* (in Russian), Moscow: Nauka, 1990. 152 p.]
26. Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Гультей, В.П., Орлов, В.Ю. *Структура и реакционная способность органических анион-радикалов*, М.: Мир, 2005, 294 с. [Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., Gulytai, V.P., and Orlov, V.Yu., *Structure and reactivity of organic anion radicals* (in Russian), Moscow: Mir, 2005. 294 p.]
27. Плисс, Е.М., Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Сирик, А.В. *Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц*. М.: Мир, 2012. 251 с. [Pliss, E.M., Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., and Sirik, A.V., *Solvation effects in liquid-phase reactions of neutral and negatively charged paramagnetic species* (in Russian), Moscow: Mir, 2012. 251 p.]
28. Dewar, M., *The PMO theory of organic chemistry*, New York: Springer Science & Business Media, 2012. 592 с.
29. Rauk, A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 360 p.
30. Albright, T.A., Burdett, J.K., and Whangbo, M.H., *Orbital interactions in chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2013. 819 p.
31. Mendkovich, A.S., Mikhalechenko, L.V., and Gulytai, V.P., Study of the reactions of 9-nitroanthracene anion radicals and dianions in dimethylformamide by the controlled potential constant-voltage electrolysis method, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, p. 273.
32. Михальченко, Л.В., Мендкович, А.С., Гультей, В.П. Природа продуктов реакций анион-радикала и дианиона 9-нитроантрацена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 2158. [Mikhalechenko, L.V., Mendkovich, A.S., and Gul'tyai, V.P., Nature of the products of the reactions of radical-anion and dianion of 9-nitroanthracene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1985, vol. 34, p. 1998.]
33. Гультей, В.П., Мендкович, А.С., Рубинская, Т.Я. К вопросу об электрохимической гидродимеризации карбонильных соединений в апротонных средах. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. С. 1576. [Gul'tyai, V.P., Mendkovich, A.S., and Rubinskaya, T.Y., Electrochemical hydrodimerization of carbonyl compounds in aprotic media. *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1987, p. 1455.]
34. Mendkovich, A.S., Sosonkin, I.M., and Gulytai, V.P., Some Features of Dimerization Reactions Involving Aromatic Compound Radical Anions, *Abstr. commun.*

- XIII Sandbjerg meeting on organic electrochemistry, Sandbjerg, Aarhus, Denmark, 1987, p. 17.*
35. Мендкович, А.С., Мартынова, Л.В., Лейбзон, В.Н., Гультей, В.П. Использование зависимостей тока времени для определения механизма электродных процессов. Взаимодействие деполаризатора с продуктом восстановления. *Электрохимия*. 1983. Т. 19. С. 264. [Mendkovich, A.S., Martynova, L.V., Leibzon, V.N., and Gulytai, V.P., Use of Current-time Curves to Ascertain Electrode Process Mechanism Reaction of a Depolarizer with an Electroreduction Product, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 242.]
 36. Parker, V.D., The study of reactive intermediates by electrochemical methods, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1983, vol. 19, p. 131.
 37. McNeil, R.I., Shiotani, M., Williams, F., and Yim, M.B., Novel cycloaddition of tetrafluoroethylene to the tetrafluoroethylene radical anion at 95 K: direct observation by EPR studies, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, vol. 51, p. 438.
 38. Mendkovich, A. S. and Rusakov, A. I., Consideration of electrochemical dimerization reactions in terms of the perturbation molecular orbital theory: Part II. Determination of the parameters of the correlation equation, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 209, p. 43.
 39. Mendkovich, A.S., Churilina, A.N., Michalchenko, L.V., and Gulytai, V.P., *Reactions of Anion-Radicals and Dianions with the Parent Compounds in Cathodic Processes, Abstr. Commun. Sundbjerg Meeting 1982 on Organic Electrochem., Aarhus, 1982, p. 23.*
 40. Puglisi, V.J. and Bard, A.J., Electrohydrodimerization Reactions: II. Rotating Ring-Disk Electrode, Voltammetric and Coulometric Studies of Dimethyl Fumarate, Cinnamionitrile, and Fumaronitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, p. 829.
 41. Staples, T.L., Jagur-Grodzinski, J., and Swarc, M., Dimerization of the radical anions of 1, 1-diphenylethylene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 3721.
 42. Kraiya, C., Singh, P., Todres, V.Z., and Evans, D.H., Voltammetric studies of the reduction of cis-and trans- α -nitrostilbene, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 563, p. 171.
 43. Childs, V.W., Maloy, J.T., Keszthelyi, C.P., and Bard, A.J., Voltammetric and coulometric studies of the mechanism of electrohydrodimerization of diethyl fumarate in dimethylformamide solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, p. 874.
 44. Puglisi, V.J. and Bard, A.J., Electrohydrodimerization Reactions: III. Rotating Ring-Disk Electrode, Voltammetric and Coulometric Studies of Mixed Reductive Coupling of Dimethyl Fumarate in the Presence of Cinnamionitrile and Acrylonitrile in Dimethylformamide Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 748.
 45. Goldberg, I.B., Boyd, D., Hirasawa, D.R., and Bard, A.J., Simultaneous electrochemical-electron spin resonance measurements. III. Determination of rate constants for second-order radical anion dimerization, *J. Phys. Chem.*, 1974, vol. 78, p. 295.
 46. Lamy, E., Nadjo, L., and Saveant, J.-M., Electrodeimerization. X. Solvation and protonation in the EHD of activated olefins in low acidity media, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 50, p. 141.
 47. Saveant, J.-M., Kinetics and mechanisms of electrochemical dimerizations, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, 1983, vol. 37, p. 365.
 48. Bezilla, B.M. and Maloy, J.T., Low Temperature Studies of Electrochemical Kinetics: III. The Use of Concentration Studies in Determining the Rates, Mechanisms, and Apparent Reaction Orders of Electrohydrodimerization Reactions, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 579.
 49. Mikesell, P., Schwaabe, M., DiMare, M., and Little R.D., Electrochemical Reductive Coupling Reactions of Aliphatic Nitroalkenes, *Acta Chem. Scand.*, 1999, vol. 53, p. 792.
 50. Гультей, В.П., Коротаева, Л.М., Мендкович, А.С., Проскуровская, И.В. Роль компонентов среды в реакциях электрохимически генерируемых анион-радикалов. Сообщение 2. Электрохимическая гидродимеризация α -тиофенальдегида в органических растворителях. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. Т. 30. С. 834. [Gul'tyai, V.P., Korotaeva, L.M., Mendkovich, A.S., and Proskurovskaya, I.V., Role of components of the reaction medium in reactions of electrochemically generated radical anions: 2. Electrochemical hydrodimerization of α -thiophene aldehyde in organic solvents, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1981, vol. 30, p. 615.]
 51. Мендкович, А.С., Чурилина, А.П., Русаков, А.И., Гультей, В.П. Экспериментальное изучение реакции димеризации анион-радикалов ароматических карбонильных соединений. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1991. Т. 40. С. 1777. [Mendkovich, A.S., Churilina, A.P., Rusakov, A.I., & Gul'tyai, V.P., Experimental study of dimerization of radical anions of aromatic carbonyl compounds, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1991, vol. 40, p. 1572.]
 52. Andre, F., Hapiot, P., and Lagrost, C., Dimerization of ion radicals in ionic liquids. An example of favourable "Coulombic" solvation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, p. 7506.
 53. Кривенко, А.Г., Курмаз, В.А., Коткин, А.С., Симбирцева, Г.В., Гультей, В.П. Генерирование и исследование превращений фенилметильных радикалов в водных растворах. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 1482. [Krivenko, A.G., Kurmaz, V.A., Kotkin, A. S., Simbirtseva, G.V., and Gulytai, V.P., Generation of phenylmethylketyl radicals in aqueous solutions and study of their transformation, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1382.]
 54. Doherty, A.P. and Brooks, C.A., Electrosynthesis in room-temperature ionic liquids: benzaldehyde reduction, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 3821.
 55. Lagrost, C., Hapiot, P., and Vaultier, M., The influence of room-temperature ionic liquids on the stereoselectivity and kinetics of the electrochemical pinacol coupling of acetophenone, *Green Chem.*, 2005, vol. 7, p. 468.
 56. Macias-Ruvalcaba, N.A. and Evans, D.H., Electrochemical reduction of 2-fluoreneboxaldehyde: A mechanism with a grandparent-grandchild reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 585, p. 150.

57. Lipsztajn, M., Krygowski, T.M., Laren, E., and Galus, Z., Electrochemical investigations of intermediates in electroreduction of aromatic nitro and nitroso compounds in N, N-dimethylformamide: Part II. Electrochemical behaviour of nitrosobenzene, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 57, p. 339.
58. Steudel, E., Posdorfer, J., and Schindler, R.N., Intermediates and products in the electrochemical reduction of nitrosobenzene. A spectroelectrochemical investigation, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 1587.
59. Nunez-Vergara, L.J., Squella, J.A., Olea-Azar, C., Bollo, S., Navarrete-Encina, P.A., and Sturm, J.C., Nitrosobenzene: electrochemical, UV-visible and EPR spectroscopic studies on the nitrosobenzene free radical generation and its interaction with glutathione, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, 3555.
60. Asirvatham, M.R. and Hawley, M.D., Electron-transfer processes: the electrochemical and chemical behavior of nitrosobenzene, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 57, p. 179.
61. Михальченко, Л.В., Сыроешкин, М.А., Леонова, М.Ю., Мендкович, А.С., Русаков, А.И., Гультей, В.П. Реакция димеризации и протонирования анион-радикалов нитрозобензолов. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1289. [Mikhal'chenko, L.V., Syroeshkin, M.A., Leonova, M.Y., Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Dimerization and protonation reactions of nitrosonitrobenzenes radical anions, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1205.]
62. Wawzonek, S. and Wearing, D., Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethylformamide. IV. Stability of Anion-free Radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, vol. 81, p. 2067.
63. Гультей, В.П., Мендкович, А.С., Чурилина, А.П., Рубинская, Т.Я., Коротаева, Л.М. Механизм электровосстановления эфиров ароматических кислот. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. Т. 33. С. 91. [Gul'tyai, V. P., Mendkovich, A.S., Churilina, A.P., Rubinskaya, T.Y., and Korotaeva, L.M., Mechanism of the electroreduction of esters of aromatic acids, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1984, vol. 33, p. 78.]
64. Amatore, C., Pinson, J., and Saveant, J.-M., Are anion radicals unable to undergo radical-radical dimerization? *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 137, p. 143.
65. Hammerich, O. and Parker, V.D., Are low or negative activation enthalpies consistent with the alleged one step mechanism for the dimerization of 9-substituted anthracene anion radicals, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, 1983, vol. 37, p. 379.
66. Lasia, A. and Rami, A., Mechanism of electroreduction of 9-anthraldehyde, *Can. J. Chem.*, 1987, vol. 65, p. 744.
67. Mendkovich, A.S., Michalchenko, L.V., and Gulytai, V.P., Study of the reactions of 9-nitroanthracene anion radicals and dianions in dimethylformamide by the controlled potential constant-voltage electrolysis method, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, p. 273.
68. Гультей, В.П., Рубинская, Т.Я., Мендкович, А.С., Русаков, А.И. Электрохимическая димеризация 9-ацетилантрацена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. Т. 36. С. 2812. [Gul'tyai, V.P., Rubinskaya, T.Y., Mendkovich, A.S., & Rusakov, A.I., Electrochemical dimerization of 9-acetylanthracene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1987, vol. 36, p. 2609.]
69. Мендкович, А. С., Чурилина, А. П., Михальченко, Л. В., Гультей, В. П. Влияние структуры ароматической системы на скорость димеризации анион-радикалов ароматических нитросоединений. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. Т. 39. С. 1492. [Mendkovich, A.S., Churilina, A.P., Mikhal'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., Effect of the structure of the aromatic system on the rate of dimerization of radical anions of aromatic nitro compounds, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1990, vol. 39, p. 1348.]
70. Macias-Ruvalcaba, N.A., Telo, J.P., and Evans, D.H., Studies of the electrochemical reduction of some dinitroaromatics, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, p. 294.
71. Crooks, R.M. and Bard, A.J., Electrochemistry in near-critical and supercritical fluids: Part V. The dimerization of quinoline and acridine radical anions and dianions in ammonia from -70°C to 150°C , *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 240, p. 253.
72. Macías-Ruvalcaba, N.A. and Evans, D.H., Reversible dimerization of anion radicals: Studies of two cyanopyridines, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 660, p. 243.
73. Strasser, P. and Ata, M., Electrochemical synthesis of polymerized LiC60 films, *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 4131.
74. Gallardo, I., Guirado, G., and Marquet, J., Mechanistic studies on the reactivity of halodinitrobenzene radical-anion, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 488, p. 64.
75. Gulytai, V.P. and Mendkovich, A.S., Reactions of cathodic dimerization in nonaqueous media: Consideration in terms of the theory of molecular orbital perturbations, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, vol. 145, p. 201.
76. Mendkovich, A.S. and Gulytai, V.P., Consideration of electrochemical dimerization reactions in terms of the perturbation molecular orbital theory: Part I. General, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 169, p. 1.
77. Мендкович, А.С., Русаков, А.И., Гультей, В.П., Устинов, В.А., Миронов, Г.С. Предсказание констант скорости реакций димеризации анион-радикалов на основании теории ВМО. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. Т. 35. С. 225. [Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., Gul'tyai, V.P., Ustinov, V.A., and Mironov, G.S., Prediction of the rate constants of the dimerization of radical-anions using PMO theory, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1986, vol. 35, p. 208.]
78. Мендкович, А.С. Теоретическое предсказание региоселективности катодной димеризации. *Электрохимия*. 1992. Т. 28. С. 485. [Mendkovich, A.S., Theoretical prediction of the regioselectivity of cathodic dimerization, *Sov. Electrochem.*, 1992, vol. 28, p. 395.]
79. Petrovich, J.P., Baizer, M.M., and Ort M.R., Electrolytic Reductive Coupling: XVII. A Study of 1, 2-Diac-

- tivated Olefins. Part II. Macro-electrolyses, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, p. 749.
80. Fittig, R., Heterocyclic pseudobases, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1856, vol. 110, p. 23.
81. Мендкович, А.С., Лейбзон, В.Н., Майрановский, С.Г., Климова, Т.А., Краюшкин, М.М., Новиков, С.С., Севостьянова, В.В. Электровосстановление производных полиэдров. Сообщение 1. Влияние структуры кетопроизводных бисцикло[3.3.1]нона на электрохимическое восстановление. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. Т. 27. С. 1866. [Mendkovich, A.S., Leibzon, V.N., Mairanovski, S.G., Krayushkin, M.M., Klimova, T.A., Novikov, S.S., and Sevost'yanova, V.V., Electrorreduction of polyhedrane derivatives 1. Structural effect of keto derivatives of bicyclo [3.3. 1] nonane, adamantane, and noradamantane on electrochemical reduction, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1978, vol. 27, p. 1639.]
82. Curphey, T.J., Amelotti, C.W., Layloff, T.P., McCartney, R.L., and Williams, J.H., Electrochemical preparation of cyclopropanediol derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 2817.
83. Schwientek, M., Pleus, S., and Hamann, C., Enantioselective electrodes: stereoselective electroreduction of 4-methylbenzophenone and acetophenone, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 461, p. 94.
84. Egashira, N., Minami, T., Kondo, T., and Hori, F., Electroreductive dimerization of acetyl compounds in dimethylformamide, *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, p. 463.
85. Armstrong, N.R., Quinn, R.K., and Vanderborgh, N.E., Voltammetry in sulfolane. Electrochemical behavior of benzaldehyde and substituted benzaldehydes, *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, p. 1759.
86. Egashira, N., Takita, Y., and Hori, F., Chemical Reaction Following Electroreduction of Benzophenones. 2. Relationship between the Rate Constant of Disproportionation and Spin Density, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, vol. 55, p. 3331.
87. Гультей, В.П., Рубинская, Т.Я., Мендкович, А.С. Влияние природы катиона фонового электролита на гидродимеризацию 1-ацетилнафталина в апротонной среде. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1991. Т. 40. С. 433. [Gul'tyai, V.P., Rubinskaya, T.Y., and Mendkovich, A.S., Influence of the nature of the base electrolyte on the regioselectivity of the cathodic hydrodimerization of 1-acetylnaphthalene in an aprotic medium, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1991, vol. 40, p. 372.]
88. Рубинская, Т.Я., Мендкович, А.С., Лисицина, Н.К., Яковлев, И.П., Гультей, В.П. Димеризация анион-радикалов ароматических карбоновых кислот, конкурирующая с реакцией самопротонирования. *Изв. АН. Сер. хим.* 1993. Т. 42. С. 1735. [Rubinskaya, T.Ya., Mendkovich, A.S., Lisitsina, N.K., and Gultyai, V.P., The dimerization of radical anions of aromatic carboxylic acids competing with the self-protonation reaction, *Russ. Chem. Bull.*, 1993, vol. 42, p.1658.]
89. Mendkovich, A.S., Ngom, A., Kokorekin, V.A., Mikhailov, M.N., Gningue-Sall, D., and Jouikov, V., Reversible dimerization of anion radicals of carbonyl compounds and the electrosynthesis of pinacols. The case of 9-fluorenone, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 358, p. 136903.
90. Empis, J.M.A. and Herold, B.J., Substituent effects in fluoren-9-one ketyls. Part 2. The electrolytic reduction of fluoren-9-ones studied by cyclic voltammetry and electron spin resonance spectroscopy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1986, vol. 3, p. 425.
91. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Михайлов, М.Н., Ранчина, Д.В., Русаков, А.И. Необычное соотношение рК1 и рК2 при образовании π^* -дианиона 9-флуоренона из 9-флуоренола. *Изв. АН, Сер. хим.* 2013. Т. 62. С. 1668. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhailov, M.N., Ranchina, D.V., and Rusakov, A.I., Unusual pK1/pK2 ratio for formation of 9-fluorenone π^* -dianion from 9-fluorenone, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 62, p. 1668.]
92. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., in *Solvent Effects and Chemical Reactivity*, Eds. Tapia, O., Bertran, J., and Bertran, J.B. Dordrecht: Academic Publishers, 1996, p. 1.
93. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., in *Quantitative Treatments of Solute/Solvent Interactions*, Eds. P. Politzer, J.S. Murray, Amsterdam: Elsevier, 1994, vol.1, p. 9.
94. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., in *Reviews in Computational Chemistry*, Eds. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, New York: VCH, 1995, v.6, p.1.
95. Braumann, J. and Blair, L.K., Gas-phase acidities of alcohols, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 5986.
96. Marcos, E.S., Maraver, J., Ruiz-Lopez, F., and Bertran, J., Electrostatic interactions as a factor in the determination of the HOMO in the liquid state, *Can. J. Chem.*, 1986, vol. 64, p. 2353.
97. Ciofini, I., Reviakine, R., Arbuznikov, A., and Kaupp, M., Solvent effects on g-tensors of semiquinone radical anions: polarizable continuum versus cluster models, *Theor. Chem. Acc.*, 2004, vol. 111, p. 132.
98. Jaramillo, P., Pérez, P., Fuentealba, P., Canuto, S., and Coutinho, K., Solvent effects on global reactivity properties for neutral and charged systems using the sequential Monte Carlo quantum mechanics model, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, 4314.
99. Elianson, R., Hammerich, O., and Parker, V.D., Solvent effects on the kinetics and thermodynamics of the reversible dimerization of 9-cyanoanthracene anion radical, *Acta Chem. Scand.*, 1988, vol. B42, p. 7.
100. Ryan, M.D. and Evans, D.H., Effect of Sodium Ions on the Electrochemical Reduction of Diethyl Fumarate in Dimethylsulfoxide and Acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 1974, vol. 121, p. 881.
101. Gutmann, V., Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, *Electrochim. Acta.*, 1976, vol. 21, p. 661.
102. Chowdhury, S., Grimsrud, E.P., and Kebabian, P., Bonding of charge delocalized anions to protic and dipolar aprotic solvent molecules, *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, p. 2551.
103. Marcus, Y., Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part I-Gibbs free energies of transfer to non-

- aqueous solvents, *Pure Appl. Chem.*, 1983, vol. 55, p. 977.
104. Tachikawa, H., Solvation dynamics of the fluorenone radical anion by methanol: a direct MO dynamics study, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, vol. 427, p. 191.
105. Marcos, E.S., Maraver, J., and Bertran, J., Specific interactions as a factor in the determination of the HOMO in the liquid state, *Nouveau journal de chimie (1977)*, 1986, vol. 10, p. 357.
106. Bowers, K.W., *Radical Ions*, New York: Interscience, vol. 1968, p. 261.
107. Stevenson, G.R., and Hidalgo, H., Equilibrium studies by electron spin resonance. III. The nitrobenzene free ion as a hydrogen bond acceptor, *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, p. 1027.
108. Echegoyen, L., Hidalgo, H., and Stevenson, G.R., Equilibrium studies by electron spin resonance. V. Role of the cation in hydrogen bonding to the nitrobenzene anion radical, *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, p. 2649.
109. Gendell, J., Freed, J.H., and Fraenkel, J.K., Solvent effects in electron spin resonance spectra, *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, p. 2832.
110. Miller, C. and Gulick, W.M., Solvation of nitroaromatic radical anions: a molecular orbital investigation of hydrogen bonding models, *Molec. Phys.*, 1974, vol. 27, p. 1185.
111. Parker, V.D., Mechanisms of the electrohydrodimerization of activated olefins. VII: The validity of rate-activation energy relationships for dimerization reactions of ion radicals, *Acta. Chem. Scand. B.*, 1983, vol. 37, p. 393.
112. Gomez, M., Gonzalez, F. J., and Gonzalez, I., A model for characterization of successive hydrogen bonding interactions with electrochemically generated charged species. The quinone electroreduction in the presence of donor protons, *Electroanalysis*, 2003, 15, p. 635.
113. Asher, J.R., Doltsinis, N.L., and Kaupp, M., Ab initio molecular dynamics simulations and g-tensor calculations of aqueous benzosemiquinone radical anion: effects of regular and "T-Stacked" hydrogen bonds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 9854.
114. Alligrant, T.M., Hackett, J.C., and Alvarez, J. C., Acid/base and hydrogen bonding effects on the proton-coupled electron transfer of quinones and hydroquinones in acetonitrile: Mechanistic investigation by voltammetry, ¹H NMR and computation, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 6507.
115. Wang, S., Singh, P.S., and Evans, D.H., Concerted Proton–Electron Transfer: Effect of Hydroxylic Additives on the Reduction of Benzophenone, 4-Cyano-benzophenone, and 4, 4'-Dicyanobenzophenone, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 16686.
116. Gomez, M., Gonzalez, F.J., and Gonzalez, I., Effect of host and guest structures on hydrogen bonding association: Influence on stoichiometry and equilibrium constants, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. E527.
117. Zhan, C.-G. and Chipman, D.M., Effect of Hydrogen Bonding on the Vibrations of p-Benzosemiquinone Radical Anion, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, p. 1230.
118. Salas, M., Gomez, M., Gonzalez, F.J., and Gordillo, B., Electrochemical reduction of 1, 4-benzoquinone. Interaction with alkylated thymine and adenine nucleobases, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 543, p. 73.
119. Ge, Y., Miller, L., Ouimet, T., and Smith, D.K., Electrochemically Controlled Hydrogen Bonding. o-Quinones as Simple Redox-Dependent Receptors for Arylureas, *J. Org. Chem.*, 2000, vol. 65, p. 8831.
120. Sinnecker, S., Reijerse, E., Neese, F., and Lubitz, W., Hydrogen bond geometries from electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance parameters: Density functional study of quinone radical anion-solvent interactions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 3280.
121. Gomez, M., Gomez-Castro, C.Z., Padilla-Martinez, I.I., Martinez-Martinez, F.J., and Gonzalez, F.J., Hydrogen bonding effects on the association processes between chloranil and a series of amides, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, p. 269.
122. Gomez, M., Gonzalez, F.J., and Gonzalez, I., Intra and intermolecular hydrogen bonding effects in the electrochemical reduction of α -phenolic-naphthoquinones, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 578, p. 193.
123. Okamoto, K., Ohkubo, K., Kadish, K., and Fukuzumi, M.S., Remarkable accelerating effects of ammonium cations on electron-transfer reactions of quinones by hydrogen bonding with semiquinone radical anions, *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, 10405.
124. Zhang, L., Zhou, H., Li, X., Lin, Y., Yu, P., Su, L., and Mao, L., Voltammetric determination of water with inner potential reference and variable linear range based on structure- and redox-controllable hydrogen-bonding interaction between water and quinones, *Electrochem. Comm.*, 2009, vol. 11, p. 808.
125. Ахмед, С., Хан, А.И., Куреши, Р., Субхани, М.С. Ассоциация водородных связей в промежуточных продуктах электровосстановления бензохинонов и нафтохинонов. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 851. [Ahmed, S., Khan, A.Y., Qureshi, R., & Subhani, M.S., Hydrogen bonding association in the electroreduced intermediates of benzoquinones and naphthoquinones, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 811.]
126. Macias-Ruvalcaba, N.A., Gonzalez, I., and Aguilar-Martinez, M., Evolution from hydrogen bond to proton transfer pathways in the electroreduction of α -NH-quinones in acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. E110.
127. Gupta, N. and Linschitz, H., Hydrogen-bonding and protonation effects in electrochemistry of quinones in aprotic solvents, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 6384.
128. Chan-Leonor, C., Martin, S. L., and Smith, D. K., Electrochemically Controlled Hydrogen Bonding. Redox-Dependent Formation of a 2:1 Diarylurea/Dinitrobenzene2- Complex, *J. Org. Chem.*, 2005, vol. 70, p. 10817.
129. Bu, J., Lilienthal, N.D., Woods, J.E., Nohrden, C.E., Hoang, K.T., Truong, D., and Smith, D.K., Electrochemically controlled hydrogen bonding. Nitroben-

- zenes as simple redox-dependent receptors for arylureas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, p. 6423.
130. Сыроешкин, М.А., Мендкович, А.С., Михальченко, Л.В., Гультей, В.П. Природа ассоциатов дианиона 1,4-динитробензола с катионами 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия. *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. Т. 58. С. 1637. [Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhali'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., The nature of associates of 1,4-dinitrobenzene dianion with 1-butyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium cations, *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol. 58, p. 1688.]
131. Sanchez, P.D.A. and Evans, D.H., Effect of hydroxyl-ic additives on the electrochemical reduction of some azobenzenes, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 638, p. 84.
132. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Гультей, В.П., Русаков, А.И. Механизм электровосстановления N-фенилгидроксиламинов в апротонной среде: образование водородных связей между N-(3-нитрофенил) гидроксиламином и его анион-радикалом. *Изв. АН, Сер. хим.* 2017. С. 479. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Gulytai, V.P., & Rusakov, A.I., Electroreduction mechanism of N-phenylhydroxylamines in aprotic solvents: formation of hydrogen bonds between N-(3-nitrophenyl) hydroxylamine and its radical anion, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, p. 479.]
133. Hirota, N., Spin Distribution in Ketyl Radicals, *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, 1884.
134. Tachikawa, H., Murai, H., and Yoshida, H., Structures and electronic states of ion-pair complexes formed between a carbonyl compound and a sodium atom. An ab initio molecular orbital and MRSDCI study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, vol. 89, p. 2369.
135. Davies, A.G. and Neville, A.G., Electron paramagnetic resonance spectra of aliphatic ketyl radical anions in fluid solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, vol. 2, p. 163.
136. Michael, S. (ed.). *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*. New York: Wiley-Interscience, 1972.
137. Miertus, S., Kysel, O., and March, P., Association of radical anions with alkali metal cations; I. Modified π (PPP-like) method for the investigation of ion pairs, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 339.
138. Miertus, S., Kysel, O., and March, P., Association of radical anions with alkali metal cations; II. Quantum-chemical study of the associates of glyoxal, nitrobenzene and fluorenone with lithium, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 351.
139. Miertus, S., Kysel, O., March, P., and Danciger, J., Association of radical anions alkali metal cations. III. Experimental and theoretical study of the associates of nitrobenzene radical anions with Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ and $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ cations, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 360.
140. Miertus, S., Kysel, O., March, P., and Danciger, J., Association of radical anion with alkali cations. IV. ESR study of the 4-nitrobenzophenone radical anion, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 369.
141. Gremaschi, P., Gamba, A., and Simonetta, M., Ab initio calculations including solvent effects of the structure of pyrazine, 4-nitropyridine and dicyanobenzenes ion pairs, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 1975, vol. 40, p. 303.
142. Hirota, N., Electron Paramagnetic Resonance Studies of Ion Pairs. Metal Ketyls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, 32.
143. Hazellrigg, M.J. and Bard, A.J., Electrohydrodimerization Reactions: IV. A Study of the Effect of Alkali Metal Ions on the Hydrodimerization of Several 1, 2-Diactivated Olefins in DMF Solutions by Chronoamperometry and Chronocoulometry, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, vol. 122, p. 211.
144. Sheldrick, G. M., SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst.*, 2015, vol. A71, p. 3.
145. Salaun, J.-P., Salaun-Bouix, M., and Caullett, C., Réduction chimique et électrochimique du thiophène-2.5 dicarbaldéhyde, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1975, Serie C, vol. 280, p. 165.
146. Гультей, В.П., Коротаева, Л.М., Рубинская, Т.Я. Электрохимическая димеризация 2-ацетилтиофена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. С. 1121. [Gul'tyai, V.P., Korotaeva, L.M., and Rubinskaya, T.Y., Electrochemical dimerization of 2-acetylthiophene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1988, p. 983.]
147. Гультей, В.П., Коротаева, Л.М. Роль компонентов среды в реакциях электрохимически генерируемых радикал-анионов. Стереохимия и селективность катодной гидродимеризации α -тиофенальдегида в неводных средах. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. Т. 31. С. 165. [Gul'tyai, V.P. and Korotaeva, L.M., Role of medium components in the reactions of electrochemically generated radical-anions 3. Stereochemistry and selectivity of the cathodic hydrodimerization of α -thiophenylaldehyde in nonaqueous media, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1982, vol. 31, p. 156.]
148. Gallardo, I., Guirado, G., Marquet, J., and Vila, N., Evidence for a π Dimer in the Electrochemical Reduction of 1,3,5-Trinitrobenzene: A Reversible N_2 -Fixation System, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, vol. 46, p. 1343.
149. Gallardo, I. and Guirado, G., Oxygen carriers based on electrochemically reduced trinitroarenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, vol. 10, p. 4456
150. Gritsan, N.P., Lonchakov, A.V., Lork, E., Mews, R., Pritchana, E. A., and Zibarev, A.V., [1,2,5]Seleniadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]Seleniadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl — A Synthetic, Structural, and Theoretical Study, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, p. 1994.
151. Grossel, M. C. and Weston, S. C., Truly Isolated $\text{TCNQ}^\bullet$ - Dimer? *Chem. Mater.*, 1996, vol. 8, p. 977.
152. Hou, Z., Fujita, A., Yamazaki, H., and Wakatsuki, Y., First Isolation of a Metal Ketyl in Aggregated Forms. X-ray Structures of Dimeric and Tetrameric Sodium Fluorenone Ketyl Complexes: $[\text{Na}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-ketyl})(\text{HMPA})_2]_2$ and $[\text{Na}(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-ketyl})(\text{HMPA})]_4$, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 2503.

153. Hou, Z., Jia, X., Fujita, A., Tezuka, H., Yamazaki, H., and Wakatsuki, Y., Alkali and Alkaline-Earth Metal Ketyl Complexes: Isolation, Structural Diversity, and Hydrogenation/Protonation Reactions, *Chem. Eur. J.*, 2000, vol. 6, 2994.
154. Macias-Ruvalcaba, N.A., Felton, G.A.N., and Evans, D.H., Contrasting behavior in the reduction of 1,2-acenaphthylenedione and 1,2-aceanthrylenedione. Two types of reversible dimerization of anion radicals, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 338.
155. Худяков, И.В., Левин, П.П., Кузьмин, В.А. Обратимая рекомбинация радикалов. *Успехи химии*. 1980. Т. 49. С. 1990. [Khudyakov, I.V., Levin, P.P., and Kuz'min, V.A., Reversible recombination of radicals, *Russ. Chem. Rev.*, 1980, vol. 49, p. 982.]
156. Hynes, J.T., Klinman, J.P., Limbach, H.H., and Schowen, R.L., (Eds). *Hydrogen-Transfer Reactions*, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
157. Caldin, E. and Gold, V., Eds *Proton-transfer reactions*, London: Chapman and Hall, 1975, 448 p.
158. Houmam, A., Electron transfer initiated reactions: Bond formation and bond dissociation, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2180.
159. Guin, P.S., Das, S., and Mandal, P.C., Electrochemical reduction of quinones in different media: a review, *Intern. J. Electrochem.*, 2011, vol. 816202, p. 1.
160. Costentin, C., Electrochemical approach to the mechanistic study of proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2145.
161. Birch, A. J. and Subba, R. G., Reductions by metal-ammonia solutions and related reagents, *Adv. Org. Chem.*, 1972, vol. 8, p. 1.
162. Mendkovich, A.S., Nasybullina, D.V., Elinson, M.N., and Mikhalechenko, L.V., Anion Radical of Carbonyl Compounds as Electrochemically Generated Base in Henry Reactions: 1, 2-Acenaphthenedione, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 155502.
163. Hammes-Schiffer, S. and Soudackov, A.V., Proton-coupled electron transfer in solution, proteins, and electrochemistry, *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112, p. 14108.
164. Hayano, S. and Fujihira, M., The Protonation of Aromatic Hydrocarbon Radical Anions. II. Interpretations of the Rate Constants in Terms of HMO Calculations, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1971, vol. 44, p. 2046.
165. Хойтинк, Г. *Электрохимия металлов в неводных средах*. М.: Мир, 1974, 356 с.
166. Ebersson, L., Blum, Z., Helgee, B., and Nyberg, K., Radical ion reactivity - I: Application of the dewar-zimmerman rules to certain reactions of radical anions and cations, *Tetrahedron*, 1978, vol. 34, p. 731.
167. Fry, A.J. and Shuettenberg, A., Rates of protonation of aromatic radical anions in dimethyl sulfoxide, *J. Org. Chem.*, 1974, vol. 39, p. 2452.
168. Levanon, H., Neta, P., and Trozzolo, A.M., Correlation of singlet energies of aromatic hydrocarbons with the rates of protonation of their anion radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, vol. 54, p. 181.
169. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Михайлов, М.Н., Русаков, А.И. Использование индексов реакционной способности для оценки констант скорости протонирования анион-радикалов и дианионов. *Изв. АН, Сер. хим.* 2010. Т. 59. С. 2015. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhailov, M.N., and Rusakov, A.I., *Russ. Chem. Bull.*, 2010, vol. 59, p. 2068.]
170. Morales-Morales, J. Frontana, A., Aguilar-Martinez, C.M., Bautista-Martinez, J.A., Gonzalez, F.J., and Gonzalez, I., Analysis of the substituent effect on the reactivity modulation during self-protonation processes in 2-nitrophenols, *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, p. 8993.
171. Politzer, P. and Truhlar, D.G., (Eds.), *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, New York: Plenum, 1981, 472 p.
172. Bonaccorsi, R., Scrocco, E., and Tomasi, J., Molecular SCF calculations for the ground state of some three-membered ring molecules: $(CH_2)_3$, $(CH_2)_2NH$, $(CH_2)_2NH_2^+$, $(CH_2)_2O$, $(CH_2)_2S$, $(CH)_2CH_2$, and N_2CH_2 , *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, p. 5270.
173. Barrows, S., Cramer, C., Truhlar, D., Elovitz, M.S., and Weber, E.J., Factors controlling regioselectivity in the reduction of polynitroaromatics in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, vol. 30, p. 3028.
174. Birch, A.J., Hinde, A.L., and Radom, L., A theoretical approach to the Birch reduction. Structures and stabilities of the radical anions of substituted benzenes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 3370.
175. Pross, A., A general approach to organic reactivity: The configuration mixing model, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1985, p. 99.
176. Мендкович, А.С. Количественные закономерности химического поведения π^* -анион-радикалов органических соединений. Автореф. дис. докт. хим. наук, Ин-т орган. химии им. Н.Д.Зелинского РАН, М.: 1992, 65 с. [Mendkovich, A.S., Quantitative Regularities of the Chemical Behavior of π^* -Anion-Radicals of Organic Compounds (in Russian), *Abstr. dissert.*, N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, 1992, 65 с.]
177. Dewar, M.J.S., Hashmall, J.A., and Trinajstić, N., Ground states of conjugated molecules. XXII. Polarographic reduction potentials of hydrocarbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 5555.
178. Jaworski, J.S., Kinetics of protonation of anthracene and phenanthrene radical anions in DMF by a series of substituted phenols. Comparison of Brønsted and Hammett plots, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, p. 2755.
179. Nielsen, M.F. and Hammerich, O., The Application of Linear Sweep Voltammetry for the Determination of Rate Constants in the Range 10^5 – 10^8 $M^{-1} s^{-1}$ for Protonation of Anion Radicals in N, N-Dimethylformamide, *Acta Chem.Scand. B*, 1987, vol. 41, p. 668.
180. Dorfman, L.M., Electron and proton transfer reactions of aromatic molecule ions in solution, *Acc., Chem. Res.*, 1970, vol. 3, p. 224.
181. Гультай, В.П., Мендкович, А.С. Реакционная способность анион-радикалов и реакции с их участием. *Новости электрохимии органических соединений. Тез.докл. XI Всесоюз. совещ. по электрохимии орган. соединений*. М.: Львов: 1986, С. 118. [Gultyai, V.P. and Mendkovich, A.S., Reactivity of radical anions and reactions with their participation. News of electro-

- chemistry of organic compounds, *Theses.reports XI All-Union Conf. Electrochem. Organic Compounds*, Moscow, Lvov, 1986, p. 118.]
182. Mendkovich, A.S., Gulyai, V.P., and Rusakov, A.I., Some Quantative Regularities of Organic Anion Radicals and Dianions Reaction, *Abstr. Papers of IUPAC VI Intern. Conf. on Organic Synthesis*, Moscow, 1986, p. 224.
183. Мендкович, А.С., Русаков, А.И., Миронов, Г.С., Гуляй, В.П. О типе контроля в реакциях протонирования анион-радикалов альтернативных углеводородов. *Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли"*. Черногоровка: 1981, С. 106. [Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., Mironov, G.S., and Gulyai, V.P., On the type of control in the reactions of protonation of radical anions of alternative hydrocarbons, *Abstr. VII All-Union Conf. "Complexes with charge transfer and ion-radical salts"*, Chernogolovka, 1981, p. 106.]
184. Янилкин, В.В., Губская, В.П., Морозов, В.И., Настапова, Н.В., Зверев, В.В., Бердников, Е.А., Нуретдинов, И.А. Электрохимия фуллеренов и их производных. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. 1285. [Yanilkin, V.V., Gubskaya, V.P., Morozov, V.I., Nastapova, N.V., Zverev, V.V., Berdnikov, E.A., and Nuretdinov, I.A., Electrochemistry of fullerenes and their derivatives, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, 1147.]
185. Neta, P. and Fessenden, W., Electron spin resonance study of radical anions from aromatic carboxylic acids, *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, p. 620.
186. Amatore, C., Capobianco, G., Farnia, G., Sandona, G., Saveant, J. M., Severin, M. G., and Vianello, E., Kinetics and mechanism of self-protonation reactions in organic electrochemical processes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, p. 1815.
187. Mendkovich, A.S., Hammerich, O., Rubinskaya, T.Ya., and Gulyai, V.P., Self-protonation reaction of simple aromatic carboxylic acids during voltammetric reduction in dimethyl sulfoxide, *Acta Chem. Scand.*, 1991, vol. 45, p. 644.
188. Todres, Z.V., *Ion-radical organic chemistry: principles and applications*, 2nd ed., New York, Taylor & Francis, 2009, 475 p.
189. Simic, M. and Hoffman, M.Z., Acid-base properties of the radicals produced in the pulse radiolysis of aqueous solutions of benzoic acid, *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, p. 1398.
190. Zhao, Y. and Bordwell, F.G., Acidities of Radical Anions ($pK_{HA}^{\bullet}$) Derived from Nitro-Substituted Aromatic Weak Acids and the Formation of Radical Dianions, *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, p. 2530.
191. Rodriguez, J., Olea-Azar, C., Barriga, G., Folch, C., Gerpe, A., Cerecetto, H., and Gonzalez, M., Comparative spectroscopic and electrochemical study of nitroindazoles: 3-Alcoxy, 3-hydroxy and 3-oxo derivatives, *Spectrochim. Acta A*, 2008, vol. 70, p. 557.
192. Baeza, A., Ortiz, J.L., and Gonzalez, I., Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 429, p. 121.
193. Silvester, D.S., Wain, A.J., Aldous, L., Hardacre, C., and Compton, R.G., Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid $[C_4dmim][N(Tf)_2]$, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 596, p. 131.
194. Isse, A.A., Abdurahman, A.M., and Vianello, E., Role of proton transfer in the electrochemical reduction mechanism of salicylideneaniline, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, p. 597.
195. Forryan, C.L. and Compton, R.G., Studies of the electrochemical reduction of 4-nitrophenol in dimethylformamide: evidence for a change in mechanism with temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, vol. 5, p. 4226.
196. Forryan, C.L., Lawrence, N. S., Rees, N.V., and Compton, R.G., Voltammetric characterisation of the radical anions of 4-nitrophenol, 2-cyanophenol and 4-cyanophenol in N,N-dimethylformamide electrogenerated at gold electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 561, p. 53.
197. Cavalcanti, J.C.M., Oliveira, N.V., de Moura, M.A.B., Fruttero, R., and Bertinaria, M.O., Goulart, Evidence of self-protonation on the electrodic reduction mechanism of an anti-Helicobacter pylori metronidazole isotere, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 571, p. 177.
198. Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhalechenko, L.V., and Gulyai, V.P., Self-protonation upon the electroreduction of 2- and 4-nitrophenylhydroxylamines in aprotic media, *Mendeleev Commun.*, 2009, vol. 19, p. 258.
199. Farnia, G., Ludvik, J., Sandona, G., and Severin, M.G., Decay of electrogenerated dianions of acidic indenenes: an 'indirect' self-protonation mechanism, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1991, p. 1249.
200. Papadakis, N. and Dye, J.L., Kinetics of protonation of potassium anthracenide by ethanol in tetrahydrofuran. Effect of dicyclohexano-18-crown-6 and 2,2,2-cryptand, *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 82, p. 1111.
201. Мендкович, А.С., Лейбзон, В.Н., Мартынова, Л.В. Использование зависимостей ток-время для определения механизма электродных процессов. Распад радикала, образующегося при протонизации радикал-аниона нитробензола. *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 424. [Mendkovich, A.S., Leibzon, V.N., and Martynova, L.V., Use of Current-Time Curves for Determining the Mechanism of Electrode Processes. Decay of a Radical Formed upon Protonation of Radical Anion of Nitrobenzene, *Sov. Electrochem.*, 1982, vol. 18, p. 375.]
202. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhalechenko, L.V., Mikhailov, M.N., Rusakov, A.I., and Gulyai, V.P., Integrated study of the dinitrobenzene electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods, *Intern. J. Electrochem.*, 2011, p. 346043.
203. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Михальченко, Л.В., Русаков, А.И., Гуляй, В.П. Реакции протонирования дианионов 1,3- и 1,4-динитробензолов. *Изв. АН, Сер. хим.* 2008. Т. 57. С. 1463. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhalechenko, L.V., Rusakov, A.I., and Gulyai, V.P., Protonation of 1,3- and 1,4-dinitrobenzene dianions, *Russ. Chem. Bull.*, 2008, vol. 57, p. 1492.]
204. Сыроешкин, М.А., Мендкович, А.С., Михальченко, Л.В., Русаков, А.И., Гуляй, В.П. Кинетика протонирования фенолом анион-радикала и диа-

- ниона 1,2-динитробензола. *Изв. АН, Сер. хим.* 2009. Т. 58. С. 459. [Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhali'chenko, L.V., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Kinetics of protonation of the 1, 2-dinitrobenzene radical anion and dianion by phenol, *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol. 58, p. 468.]
205. Mikhali'chenko, L.V., Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., and Gulyai, V.P., Kinetics of the 1,3-dinitrobenzene dianion protonation with 1-butyl-3-methylimidazolium cations, *Mendeleev Commun.*, 2009, vol. 19, p. 96.
 206. Stratakis, M. and Streitwieser, A., Carbon acidity. 85. Ion pair acidities of 9, 9'-bifluorenyl in THF: pK₂ is lower than pK₁, *J. Org. Chem.*, 1993, vol. 58, p. 1989.
 207. Madhavan, V., Lichtin, N.N., and Hayon, E., Protonation reactions of electron adducts of acrylamide derivatives. Pulse radiolytic-kinetic spectrophotometric study, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, p. 2898.
 208. Madhavan, V., Lichtin, N.N., and Hayon, E., Electron adducts of acrylic acid and homologs. Spectra, kinetics, and protonation reactions. A pulse-radiolytic study, *J. Org. Chem.*, 1976, vol. 41, p. 2320.
 209. Kumar, M., Rao, M.H., Moorthy, P.N., and Rao, K.N., Pulse radiolysis study of initiation and propagation in radiation induced polymerisation of cyclohexyl methacrylate, *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, vol. 33, p. 219.
 210. Safrany, A. and Wojnarovits, L., Pulse radiolysis of aqueous solutions of ethyl acrylate and hydroxy ethyl acrylate, *Radiat. Phys. Chem.*, 1993, vol. 41, p. 1027.
 211. Wojnarovits, L., Takacs, E., Dajka, K., D'Angelantonio, M., and Emmi, S.S., Pulse radiolysis of acrylamide derivatives in dilute aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, vol. 60, p. 337.
 212. Lilie, J. and Henglein, A., Pulsradiolytische Messung und LCAO-Berechnung der Absorptionsspektren und pK-Werte freier Radikale mit konjugierten Doppelbindungen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, p. 170.
 213. Hayon, E. and Simic, M., Acid-base properties of radical anions of cis- and trans-isomers. I. Fumarates and maleates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 2433.
 214. Strauss, P., Knolle, W., and Naumov, S., Radiation-induced radical formation and crosslinking in aqueous solutions of N-isopropylacrylamide, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, vol. 199, p. 2229.
 215. Van Paemel, C., Frumin, H., Brooks, V.L., Failor, R., and Sevilla, M.D., Protonation reactions at carbon sites in the anion radicals of certain unsaturated compounds and aromatic amino acids, *J. Phys. Chem.*, 1975, vol. 79, p. 839.
 216. Wojnarovits, L., Takacs, E., Dajka, K., and Emmi, S.S., On the reversible protonation of acrylic-type compounds, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, vol. 27, 847.
 217. Adams, G.E. and Willson, R.L., Ketyl radicals in aqueous solution pulse radiolysis study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1973, vol. 69, p. 719.
 218. Hayon, E., Ibata, T., Lichtin, N.N., and Simic, M., Electron and hydrogen atom attachment to aromatic carbonyl compounds in aqueous solution. Absorption spectra and dissociation constants of ketyl radicals, *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, p. 2072.
 219. Marignier, J.L. and Hickel, B., Pulse radiolysis measurements of the solvation rate of benzophenone anion in liquid alcohol: Effect of temperature, *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, p. 5375.
 220. Гультай, В.П., Мендкович, А.С. *Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений*, под ред. А. П. Томилова. М.: Наука, 1990, С. 101-126. [Gul'tyai, V.P. and Mendkovich, A.S., *Electrosynthesis. Electrode reactions involving organic compounds*, Tomilov, A.P. Ed., Moscow: Nauka, 1990 p. 101.]
 221. Maslak, P. and Therooff, J., Intrinsic Barriers of the Alternative Modes of Mesolytic Fragmentations of C-S Bonds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 7235.
 222. Anne, A., Fraoua, S., Moiroux, J., and Saveant, J.-M., Thermodynamic control in ion radical cleavages through out-of-cage diffusion of products. Dynamics of C-C fragmentation in cation radicals of tert-butylated NADH analogues and other ion radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 3938.
 223. Saveant, J.-M., Dynamics of cleavage and formation of anion radicals into and from radicals and nucleophiles. Structure-reactivity relationships in SRN1 reactions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, vol. 98, p. 3716.
 224. Costentin, C., Robert, M., and Savéant, J.M., Activation barriers in the homolytic cleavage of radicals and ion radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 105.
 225. Zheng, Z.-R. and Evans, D. H., A bifunctional molecule that receives two electrons sequentially through only one of its two reducible groups, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 2941.
 226. Zheng, Z.-R., Evans, D.H., Chang-Shing, S., and Lessard, J., Cleavage reactions of radical anions that range from homolytic to heterolytic within the same family of compounds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 9429.
 227. Houmam, A. and Hamed, E.M., Dissociation of aryl sulfonyl phthalimide radical anions: relevance to the biological activity of aryl sulfonyl amides, *Chem. Comm.*, 2012, vol. 48, p. 11328.
 228. Ваганова, Т.А., Пантелеева, Е.В., Штейнгарц, В.Д. Анионные восстановленные формы электронодефицитных аренов в реакциях с формированием связи СС. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. С. 639. [Vaganova, T.A., Panteleeva, E.V., and Shteingarts, V.D., Anionic reduced forms of electron-deficient arenes in reactions with C-C bond formation, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, C. 601.]
 229. Lund, H., A century of organic electrochemistry, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. 21.
 230. Peters, D.G., in *Organic Electrochemistry* (4th ed.), New York: Marcel Dekker, 2000, 341 p.
 231. Saveant, J. M., Electron transfer, bond breaking and bond formation, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2000, vol. 35, p. 117.
 232. Andrieux, C.P., *Organic Electrochemical Mechanisms*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester: Wiley, 2000, 9983 p.
 233. Andrieux, C.P., Saveant, J.-M., Tallec, A., Tardivel, R., and Tardy, C., Concerted and stepwise dissociative electron transfers. Oxidability of the leaving group and

- strength of the breaking bond as mechanism and reactivity governing factors illustrated by the electrochemical reduction of α -substituted acetophenones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 2420.
234. Enemaerke, R.J., Christensen, T.B., Jensen, H., and Daasbjerg, K., Application of a new kinetic method in the investigation of cleavage reactions of haloaromatic radical anions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, p. 1620.
235. Andrieux, C.P., Combellas, C., Kanou, F., Saveant, J.-M., and Thiebault, A., Dynamics of Bond Breaking in Ion Radicals. Mechanisms and Reactivity in the Reductive Cleavage of Carbon–Fluorine Bonds of Fluoromethylarenes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 9527.
236. Antonello, S. and Maran, F.J., Dependence of Intramolecular Dissociative Electron Transfer Rates on Driving Force in Donor–Spacer–Acceptor Systems, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p. 5713.
237. Jakobsen, S., Jensen, H., Pendersen, S.U., and Daasbjerg, K., Stepwise versus concerted electron transfer-bond fragmentation in the reduction of phenyl triphenylmethyl sulfides, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, p. 4141.
238. Tanko, J. M. and Phillips, J.P., Rearrangements of radical ions: What it means to be both a radical and an ion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 6078.
239. Duca, J.S., Gallego, M.H., Pierini, A.B., and Rossi, R.A., Electron-transfer nucleophilic substitution reactions on neopentyl- and phenyl-substituted alkyl chlorides. Effect of the bridge length on the intramolecular electron-transfer catalysis, *J. Org. Chem.*, 1999, vol. 64, p. 2626.
240. Rossi, R.A., Pierini, A.B., and Palacios, S.M., in *Advances in Free Radical Chemistry*, Singapore: Jai Press, 1990, p. 193.
241. Bunnett, J.F., Some novel concepts in aromatic reactivity, *Tetrahedron*, 1993, vol. 49, p. 4417.
242. Costentin, C., Hapiot, P., Medebielle, M., and Saveant, J.-M., Thermal SRN1 Reactions: How Do They Work? Novel Evidence that the Driving Force Controls the Transition between Stepwise and Concerted Mechanisms in Dissociative Electron Transfers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 4451.
243. Antonello, S., Maran, F., Formaggio, F., Moretto, A., and Toniolo, C., *Organic Electrochemistry, Electrochem. Soc. Proc., Ser.*, Princeton, New York: 2002–10.
244. Griesbeck, A.G., Heinrich, T., Oelgemöller, M., Lex, J., and Molis, A., A photochemical route for efficient cyclopeptide formation with a minimum of protection and activation chemistry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 10972.
245. Burns, C.S., Rochelle, L., and Forbes, M.D.E., Neutral peptide biradicals formed by dissociative electron transfer, *Org. Lett.*, 2001, vol. 3, p. 2197.
246. Li, W.-S. and Morrison, H., Long-Range Through-Bond Photoactivated σ Bond Cleavage in Steroids. Intramolecular Sensitized Debromination, *Org. Lett.*, 2000, vol. 2, p. 15.
247. Pshenichnyuk, S.A., Modelli, A., and Komolov, A.S., Interconnections between dissociative electron attachment and electron-driven biological processes, *Intl. Rev. Phys. Chem.*, 2018, vol. 37, p. 125.
248. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Nasybullina, D.V., Mikhailov, M.N., Gulyai, V. P., Elinson, M.N., and Rusakov, A.I., C–OH bond cleavage initiated by electron transfer: electroreduction of 9-fluorenone, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 962.
249. Thoruton, T.A., Ross, G.A., and Patil, D., Carbon-oxygen bond-cleavage reactions by electron transfer. 4. Electrochemical and alkali-metal reductions of phenoxynaphthalenes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, p. 2434.
250. Wagenknecht, J.H., Goodin, R.D., Kinlen, P.J., and Woodard, F.E., Decomposition of benzoate ester radical anions, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, p. 1559.
251. Niu, C., Zhou, D.B., Yang, Y., Yin, Z.C., and Wang, G.W., A retro Baeyer–Villiger reaction: electrochemical reduction of [60] fullerene-fused lactones to [60] fullerene-fused ketones, *Chem. Sci.*, 2019, vol. 10, p. 3012.
252. Stevenson, C.D., Garland, P.M., and Batz, M.L., Evidence of carbenes in the explosion chemistry of nitroaromatic anion radicals, *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, p. 5948.
253. Batz, M.L., Garland, P.M., Reiter, R.C., Sanborn, M.D., and Stevenson, C.D., Explosion and ion association chemistry of the anion radicals of 2, 4, 6-trinitrotoluene, 2, 6-dinitrotoluene, and trinitrobenzene, *J. Org. Chem.*, 1997, vol. 62, p. 2045.
254. Simonet, J., in *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*, Eds. Patai, S., Rappoport, S., and Stirling, S., J. Chichester: Wiley and Sons, 1988, Chapt. 22.
255. Volanschi, E., Suh, S.-H., and Hillebrand, M., Theoretical study on the reduction behaviour of sulphur containing heterocycles. I Cleavage reaction of the C–S bond in the dibenzo [b, e] thiepinonesulphone class, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 602, p. 181.
256. Гульяй, В.П., Мендкович, А.С. Особенности электровосстановления арилсодержащих сульфонов в апротонных средах. *Рос. хим. журн.* 2005. Т. 49. С. 40. [Gulyai, V.P. and Mendkovich, A.S., Features of electroreduction of aryl-containing sulfones in aprotic media, *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal* (in Russian), 2005, vol. 49, p. 40.]
257. Severin, M.G., Arevalo, M.C., Maran, F., and Vianello, E., Electron-transfer bond-breaking processes: an example of nonlinear activation-driving force relationship in the reductive cleavage of the carbon–sulfur bond, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 150.
258. Meneses, A.B., Antonello, S., Arevalo, M.C., Gonzalez, C.C., Sharma, J., Wallete, A.N., Workentin, M.S., and Maran, F., Electron Transfer to Sulfides and Disulfides: Intrinsic Barriers and Relationship between Heterogeneous and Homogeneous Electron-Transfer Kinetics, *Chem. Eur. J.*, 2007, vol. 13, p. 7983.
259. Christensen, T.B. and Daasbjerg, K., Investigation of the direct and indirect reduction processes of some disulfides by electrochemical means, *Acta. Chem. Scand.*, 1997, vol. 51, p. 307.
260. Daasbjerg, K., Jensen, H., Benassi, R., Taddei, F., Antonello, S., Gennaro, A., and Maran, F., Evidence for large inner reorganization energies in the reduction of diaryl disulfides: Toward a mechanistic link between

- concerted and stepwise dissociative electron transfers? *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 1750.
261. Antonello, S., Benassi, R., Gavioli, G., Taddei, F., and Maran, F., Theoretical and electrochemical analysis of dissociative electron transfers proceeding through formation of loose radical anion species: reduction of symmetrical and unsymmetrical disulfides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 7529.
 262. Maia, H.L.S., Medeiros, M.J., and Montenegro, M.I., Deprotection by electrolysis: Part I. The application of homogeneous redox catalysis to the study of the reduction of tosyl esters and amides, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 164, p. 347.
 263. Donkers, R.L., Maran, F., Wayner, D.D.M., and Workentin, M.S., Kinetics of the Reduction of Dialkyl Peroxides. New Insights into the Dynamics of Dissociative Electron Transfer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 7239.
 264. Antonello, S., Musumeci, M., Wayner, D.D.M., and Maran, F., Electroreduction of Dialkyl Peroxides. Activation—Driving Force Relationships and Bond Dissociation Free Energies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 9541.
 265. Workentin, M.S. and Donkers, R.L., Dissociative electron transfer to biologically relevant bicyclic endoperoxides. Determination of thermochemical parameters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p. 2664.
 266. Donkers, R.L. and Workentin, M.S., Kinetics of dissociative electron transfer to ascaridole and dihydroascaridole — Model bicyclic endoperoxides of biological relevance, *Chem. Europ. J.*, 2001, vol. 7, p. 4012.
 267. Donkers, R.L. and Workentin, M.S., First determination of the standard potential for the dissociative reduction of the antimalarial agent artemisinin, *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 4061.
 268. Antonello, S., Formaggio, F., Moretto, A., Toniolo, C., and Maran, F., Intramolecular, intermolecular, and heterogeneous nonadiabatic dissociative electron transfer to peresters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, p. 9577.
 269. Magri, D.C. and Workentin, M.S., A radical-anion chain mechanism following dissociative electron transfer reduction of the model prostaglandin endoperoxide, 1,4-diphenyl-2,3-dioxabicyclo [2.2.1] heptanes, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, vol. 6, p. 3354.
 270. Magri, D.C. and Workentin, M.S., A Radical-Anion Chain Mechanism Initiated by Dissociative Electron Transfer to a Bicyclic Endoperoxide: Insight into the Fragmentation Chemistry of Neutral Biradicals and Distonic Radical Anions, *Chem. Europ. J.*, 2008, vol. 14, p. 1698.
 271. Stringle D.L.B., Magri, D.C., and Workentin, M.S., Efficient Homogeneous Radical-Anion Chain Reactions Initiated by Dissociative Electron Transfer to 3,3,6,6-Tetraaryl-1,2-dioxanes, *Chem. Europ. J.*, 2010, vol. 16, p. 178.
 272. Najjar, F., Andre-Barres, C., Baltas, M., Lacaze-Dufaure, C., Magri, D.C., Workentin, M.S., and Tzedakis, T., Electrochemical Reduction of G3-Factor Endoperoxide and Its Methyl Ether: Evidence for a Competition between Concerted and Stepwise Dissociative Electron Transfer, *Chem. Europ. J.*, 2007, vol. 13, p. 1174.
 273. Donkers, R.L. and Workentin, M.S., Elucidation of the electron transfer reduction mechanism of anthracene endoperoxides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 1688.
 274. Magri, D.C., Donkers, R.L., and Workentin, M.S., Kinetics of the photoinduced dissociative electron transfer reduction of the antimalarial endoperoxide, Artemisinin, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, 138, 29.
 275. Magri, D.C. and Workentin, M.S., Model dialkyl peroxides of the Fenton mechanistic probe 2-methyl-1-phenyl-2-propyl hydroperoxide (MPPH): kinetic probes for dissociative electron transfer, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, vol. 1, p. 3418.
 276. Donkers, R.L., Tse, J., and Workentin, M.S., O-Neophyl-type 1, 2-phenyl rearrangement initiated by electron transfer: development of kinetic probes of dissociative electron transfer, *Chem. Commun.*, 1999, p. 135.
 277. Stringle, D.L.B., Campbell, R.N., and Workentin, M.S., Radical anion chain process initiated by a dissociative electron transfer to a monocyclic endoperoxide, *Chem. Commun.*, 2003, p. 1246.
 278. Gritsan, N.P., Pritchina, E.A., Barabanov, I.I., Burdzinski, G.T., and Platz, M.S., Excited-State Dynamics in the Covalently Linked Systems: Pyrene-(CH₂)_n-Aryl Azide, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 11579.
 279. Maslak, P., Vallombroso, T.M., Chapman, W.H., and Narvaez, J.N., Free-Energy Relationship for Mesolytic Cleavage of C—C Bonds, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, vol. 33, p. 73.
 280. Goldberg, I.B., Borch, R.F., and Bolton, J.R., The synthesis of dibenzo [fg, op] naphthacene from biphenylene and lithium, *Chem. Commun.*, 1969, p. 223.
 281. Stevenson, J.P., Jackson, W.F., and Tanko, J.M., Cyclopropylcarbinyl-type ring openings. Reconciling the chemistry of neutral radicals and radical anions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 4271.
 282. Мендкович, А.С., Михальченко, Л.В., Гультей, В.П. Электрохимически инициируемая реакция фрагментации 9,9'-динитро-9,9',10,10'-тетрагидробинантрила, *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1991. Т. 40. С. 1321. [Mendkovich, A.S., Mikhail'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., Electrochemically initiated fragmentation reaction of 9,9'-dinitro-9,9',10,10'-tetrahydro-10,10'-bianthryl, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1991, vol. 40, p. 1163.]
 283. Mendkovich, A.S., Ranchina, D.V., Syroeshkin, M.A., Demchuk, D.V., Mikhailov, M.N., Elinson, M.N., Gul'tyai, V.P., and Rusakov, A.I., Mechanism of Electroreduction of the Henry Reaction Products. Electrochemically Initiated Degradation of 1-Phenyl-2-Nitroethanol, *Acta Chim. Slov.*, 2014, vol. 61, p. 246.
 284. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mitina, K.R., Mikhailov, M.N., Gulyai, V.P., and Pechennikov, V.M., Bond cleavage in hydroxyl derivatives initiated by electron transfer: electroreduction of 9H,9'H-bifluorene-9,9'-diol, *Mendelev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 580.
 285. Жуйков, В.В. Электрохимические реакции кремнийорганических соединений. *Успехи химии*. 1997. Т. 66. С. 564. [Jouikov, V.V., Electrochemical

- reactions of organosilicon compounds, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, p. 509.]
286. Soucaze-Guillous, B. and Lund, H., Electrochemical reduction of oximes in aprotic media, *Acta Chem. Scand.*, 1998, vol. 52, p. 417
287. Syroeshkin, M.A., Krylov, I.B., Hughes, A.M., Alabugin, I.V., Nasybullina, D.V., Sharipov, M.Y., Gulyai, V.P., and Terent'ev, A.O., Electrochemical behavior of N-oxophthalimides: Cascades initiating self-sustaining catalytic reductive N–O bond cleavage, *J. Phys. Org. Chem.*, 2017, vol. 30, p. E3744.
288. Syroeshkin, M.A., Mikhalechenko, L.V., Mendkovich, A.S., Gul'tyai, V.P., and Rusakov, A.I., Complex study of dinitrobenzenes electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods, *Chem. Listy*, 2009, vol. 103, p. 243.
289. Syroeshkin, M.A., Mikhalechenko, L.V., Leonova, M.Y., Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Electrochemically initiated transformation of 4-nitrophenylhydroxylamine into 4,4'-dinitroazobenzene, *Mendeleev Commun.*, 2011, vol. 21, p. 26.
290. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Ranchina, D.V., Mikhailov, M.N., Gulyai, V.P., and Rusakov, A.I., Electroreduction mechanism of N-arylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(4-nitrophenyl) hydroxylamine, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 728, p. 60.
291. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Nasybullina, D.V., Mikhailov, M.N., Gulyai, V.P., and Rusakov, A.I., Electroreduction mechanism of N-phenylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(2-nitrophenyl)- and N-(3-nitrophenyl)hydroxylamines, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 238, p. 9.
292. Houmam, A., Hamed, E.M., Hapiot, P., Motto, J.M., and Schwan, A.L., Regioselective bond cleavage in the dissociative electron transfer to benzyl thiocyanates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 12676.
293. Hamed, E.M., Doai, H., McLaughlin, C.K., and Houmam, A., Regioselective bond cleavage in the dissociative electron transfer to benzyl thiocyanates: the role of radical/ion pair formation, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, p. 6595.
294. Houmam, A., Hamed, E.M., and Still, I.W., A unique autocatalytic process and evidence for a concerted-stepwise mechanism transition in the dissociative electron-transfer reduction of aryl thiocyanates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 7258.
295. Stringle, D.L.B. and Workentin, M.S., Regioselective SO vs. CO bond cleavage in sulfonate ester radical anions, *Can. J. Chem.*, 2005, vol. 83, p. 1473.
296. Poizot, P. and Simonet, J., Silver–palladium cathode: Selective one-electron scission of alkyl halides: Homo-coupling and cross-coupling subsequent reactions, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, p. 15.
297. Gennaro, A., Isse, A.A., Bianchi, C.L., Mussini, P.R., and Rossi, M., Is glassy carbon a really inert electrode material for the reduction of carbon–halogen bonds? *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 1932.
298. Bhat, M.A., Ingole, P.P., Chaudhari, V.R., and Haram, S.K., Outer Sphere Electroreduction of CCl_4 in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: An Example of Solvent Specific Effect of Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, p. 2848.
299. Huang, Y.-F., Wu, D.-Y., Wang, A., Ren, B., Rondinini, S., and Tian, Z.-Q., Amatore, C., Bridging the gap between electrochemical and organometallic activation: benzyl chloride reduction at silver cathodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, p. 17199.
300. Du, P. and Peters, D.G., Reduction of 1-(2-Chloroethyl)-2-nitrobenzene and 1-(2-Bromoethyl)-2-nitrobenzene at Carbon Cathodes: Electrosynthetic Routes to 1-Nitro-2-vinylbenzene and 1H-Indole, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. F167.
301. Sauro, V.A., Magri, D.C., Pitters, J.L., and Workentin, M.S., The electrochemical reduction of 1, 4-dichloroazethanes: Reductive elimination of chloride to form aryl azines, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 5584.
302. Alvarez-Griera, L., Gallardo, I., and Guirado, G., Estimation of nitrobenzyl radicals reduction potential using spectro-electrochemical techniques, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5098.
303. Лейбзон, В.Н., Мендкович, А.С., Климова, Т.А., Краюшкин, М.М., Майрановский, С.Г., Новиков, С.С., Севостьянова, В.В. Электрохимическая циклизация 3,7-дибром-3,7-динитробисцикло[3.3.1]нонана. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 349. [Leibzon, V., Mendkovich, A., Klimova, T., Krayushkin, M., Mairanovskii, S., Novikov, S., and Sevostyanova, V., Electrochemical Cyclization of 3,7-Dibromo-3,7-dinitrobicyclo[3,3,1] nonane, *Sov. Electrochem.*, 1975, vol. 11, p. 330.]
304. Лейбзон, В.Н., Мендкович, А.С., Майрановский, С.Г., Климова, Т.А., Краюшкин, М.М., Севостьянова, В.В., Новиков, С.С. Электровосстановление производных полиэдров. Сообщение 2. Трансаннулярное взаимодействие атомов галоида в 2,2,6,6-ди(этилендиокси)-3,7-дибромбисцикло[3.3.1]нонана. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1978. С. 2001. [Leibzon, V.N., Mendkovich, A.S., Mairanovskii, S.G., Klimova, T.A., Krayushkin, M.M., Sevostyanova, V.V., and Novikov, S.S., *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1978, C. 1761.]
305. Prasad, M.A. and Sangaranarayanan, M.V., Electrochemical reductive cleavage of carbon–chlorine bond in 1-chloro-2,4-dinitrobenzene, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, p. 242.
306. Scialdone, O., Galia, A., La Rocca, C., and Filardo, G., Influence of the nature of the substrate and of operative parameters in the electrocarboxylation of halogenated acetophenones and benzophenones, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 3231.
307. Isse, A.A., Mussini, P.R., and Gennaro, A., New insights into electrocatalysis and dissociative electron transfer mechanisms: the case of aromatic bromides, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 14983.
308. Lagrost, C., Gmouh, S., Vaultier, M., and Hapiot, P., Specific Effects of Room Temperature Ionic Liquids on Cleavage Reactivity: Example of the Carbon–Halogen Bond Breaking in Aromatic Radical Anions, *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, p. 6175.
309. Jaworski, J.S. and Leszczynski, P., Solvent effect on kinetics of the chloride ion cleavage from anion radicals of 4-chlorobenzophenone, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 464, p. 259.

310. Isse, A.A., Galia, A., Belfiore, C., Silvestri, G., and Gennaro, A., Electrochemical reduction and carboxylation of halobenzophenones, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 526, p. 41.
311. Costentin, C., Robert, M., and Savéant, J.-M., Fragmentation of aryl halide π anion radicals. Bending of the cleaving bond and activation vs driving force relationships, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 16051.
312. Walborsky, H.M. and Hamdouchi, C., The nature of electron transfer from metal surfaces to the carbon-halogen bond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, p. 6406.
313. Peralez, E., Negrel, J.C., and Chanon, M., Further Evidence for the Radical Chain Character of Grignard's Reagent Formation. Use of Free Radical Clock in Conjunction with Changes in Concentration of Active Mg, *Tetrahedron*, 1995, vol. 51, p. 12601.
314. Chanon, M., Experimental and Theoretical studies on the Mechanism of Grignard Reagent Formation, *Molecules*, 2000, vol. 5, p. 289.
315. Bodineau, N., Mattalia, J.-M., Thimokhin, V., Handoo, K., Negrel, J.-C., and Chanon, M., Formation of grignard reagents from aryl halides: effective radical probes hint at a nonparticipation of dianions in the mechanism, *Org. Lett.*, 2000, vol. 2, p. 2303.
316. Hazimeh, H., Kanoufi, F., Combellas, C., Mattalia, J.-M., Marchi-Delapierre, C., and Chanon, M., Radical clocks, solvated electrons, and magnesium. Heterogeneous versus homogeneous electron transfer. Selectivity at interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 2545.
317. Петросян, В.А., Ниязымбетов, М.Е. Электрохимические методы генерации карбенов и их аналогов. *Успехи химии*. 1989. Т. 58. С. 1105. [Petrosyan, V.A. and Niyazymbetov, M.E., Electrochemical methods for the generation of carbenes and their analogues, *Russ. Chem. Rev.*, 1989, vol. 58, p. 644.]
318. Saveant, J.-M., Single electron transfer and nucleophilic substitution, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, vol. 26, p. 1.
319. Lund, H., Doupeux, H., Michel, M.A., Mousset, G.A., and Simonet, J., Coupure cathodique de liaisons carbone-oxygene—I reduction electrochimique d'alcools insatures application a la reduction tetraelectronique de certaines cetonnes en carbures, *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 629.
320. Nuntnarumit, C., Triebe, F.M., and Hawley, M.D., Chain reactions in several 9-substituted fluorenes and bifluorenyls induced by electrogenerated bases, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 126, p. 145.
321. Nuntnarumit, C. and Hawley, M.D., The effect of kinetic vs. thermodynamic acidity on the redox behavior of several 9-hydroxy-and 9-methoxyfluorenes, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 133, p. 57.
322. Ichinose, N., Hobo, J., Tojo, S., and Majima, T., Observation of intramolecular dimer radical anion of 1,1-diarylmethanols bearing electron withdrawing groups at room temperature, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 330, p. 97.
323. Lund, H., in *Organic Electrochemistry*, 4th edn., eds. Lund, H. and Hammerich, O., New York: Marcel Dekker, 2001, p. 379.
324. Benassi, R., Bertarini, C., and Taddei, F., Theoretical MO ab initio investigation of the reductive C—Cl bond cleavage in benzyl chloride, benzotrichloride† and in the analogous 4-pyridine derivatives, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, p. 2263.
325. Maran, F. and Workentin, M.S., Dissociative electron transfer, *Electrochem. Soc. Interface*, 2002, vol. 11, p. 44.
326. Winget, P., Cramer, C.J., and Truhlar, D.G., Computation of equilibrium oxidation and reduction potentials for reversible and dissociative electron-transfer reactions in solution, *Theoret. Chem. Accounts*, 2004, vol. 112, p. 217.
327. Antonello, S. and Maran F., Intramolecular dissociative electron transfer, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, vol. 34, p. 418.
328. Costentin, C., Robert, M., and Saveant, J.-M., Successive removal of chloride ions from organic polychloride pollutants. Mechanisms of reductive electrochemical elimination in aliphatic gem-polychlorides, α,β -polychloroalkenes, and α,β -polychloroalkanes in mildly protic medium, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 10729.
329. von Wolff, N. and Robert, M., Taming Electron Transfers: From Breaking Bonds to Creating Molecules, *Chem. Record*, 2021, vol. 21, 2095.
330. Kojima, T., Tanaka, Y., and Satouchi, M., Correlation between electron capture response and chemical structure for alkyl halides, *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, p. 1760.
331. Wentworth, W., Becker, R., and Tung, R., Thermal electron attachment to some aliphatic and aromatic chloro, bromo, and iodo derivatives, *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 1652.
332. Hush, N.S., Electrode reactions of the methyl halides, *Electrochem.*, 1957, vol. 61, p. 734.
333. Ebersson, L., Studies on the Kolbe electrolytic synthesis, *Acta Chem. Scand.*, 1963, vol. 17, p. 2004.
334. Ebersson, L., in *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, New York: Springer-Verlag, 1987.
335. German, E.D. and Kuznetsov, A.M., Quantum mechanical theory of dissociative electron transfer in polar solvents, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 6120.
336. Workentin, M.S., Maran, F., and Wayner, D.D.M., Reduction of di-tert-butyl peroxide: evidence for non-adiabatic dissociative electron transfer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, p. 2120.
337. Maran, F., Wayner, D.D.M., and Workentin, M.S., Kinetics and mechanism of the dissociative reduction of C-X and X-X bonds (X=O, S), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2001, vol. 36, p. 85.
338. Kopyra, J., Wierzbicka, P., Tulwin, A., Thiam, G., Bald, I., Rabilloud, F., and Abdoul-Carime, H., Experimental and theoretical studies of dissociative electron attachment to metabolites oxaloacetic and citric acids, *Intern. J. Molec. Sci.*, 2021, vol. 22, p. 7676.
339. Symons, M.C.R., Electron-loss and electron-capture processes in irradiated systems, *Pure Appl. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 223.

340. Williams, F. and Sprague, E.D., Novel radical anions and hydrogen atom tunneling in the solid state, *Acc. Chem. Res.*, 1982, vol. 15, p. 408.
341. Horowitz, A., in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, London: John Wiley, 1983, p. 369.
342. Sprague, E.D., Electron spin resonance study of the decay of methyl radical-bromide ion pairs in acetonitrile at low temperature, *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, p. 849.
343. Clark, T., An evaluation of the performance of diffuse function-augmented basis sets for second row elements, Na-Cl, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, vol. 78, p. 203.
344. Bertran, J., Gallardo, I., Moreno, M., and Saveant, J.-M., Dissociative electron transfer. Ab initio study of the carbon-halogen bond reductive cleavage in methyl and perfluoromethyl halides. Role of the solvent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 9576.
345. Canadell, E., Karafiloglou, P., and Salem, L., Bond cleavage of the solvated methyl chloride anion: a primary electrochemical event, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 855.
346. Clark, T., Methyl and silyl halide radical anions: an Ab initio study, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, p. 515.
347. Benassi, R., Bertarini, C., and Taddei, F., Theoretical MO ab initio investigation of the reductive C-Cl bond cleavage in benzyl chloride, benzotrichloride and in the analogous 4-pyridine derivatives, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 257, p. 633.
348. Mariano, D., Vera, A., and Pierini, A.B., Theoretical study of electron transfer to neopentyl chloride and phenyl-substituted derivatives: existence of radical anions as intermediates, *J. Phys. Org. Chem.*, 2002, vol. 15, p. 894.
349. Marcus, R.A., On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions, *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, p. 679.
350. Waisman, E., Worry, G., and Marcus, R.A., A study of the entropic and electrolyte effects in electron transfer reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 82, p. 9.
351. Hush, N.S., Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships, *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, p. 962.
352. Nazmutdinov, R.R., Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., Kharkats, Y.I., and Kuznetsov, A.M., Quantum chemical modelling of the heterogeneous electron transfer: from qualitative analysis to a polarization curve, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 3521.
353. Майрановский, В.Г. Электронный перенос с разрывом связи: расчет внутримолекулярной энергии реорганизации и силовой постоянной распадающейся связи в ион-радикале. *ДАН СССР*. 1987. Т. 296. С. 923. [Mairanovsky, V.G., Electronic transfer with bond cleavage: calculation of the intramolecular reorganization energy and the force constant of a decomposing bond in a radical ion, *Comptes rendus de l'Acad. des sci. de l'URSS*, 1987, vol. 296, p. 923.]
354. Wentworth, W.E., George, R., and Keith, H., Dissociative thermal electron attachment to some aliphatic chloro, bromo, iodo compounds, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 1791.
355. Steelhammer, J.C. and Wentworth, W.E., Dissociative thermal electron attachment to some aliphatic chloro, bromo, iodo compounds, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 1802.
356. Saveant, J.M., Dissociative electron transfer. New tests of the theory in the electrochemical and homogeneous reduction of alkyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 10595.
357. Andrieux, C.P., Legorande, A., and Saveant, J.M., Electron transfer and bond breaking. Examples of passage from a sequential to a concerted mechanism in the electrochemical reductive cleavage of arylmethyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 6892.
358. Mairanovsky, V.G., Electrode processes with a fast and ultrafast bond cleavage: Correlations with gas-phase reactions of dissociative electron capture, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 125, p. 231.
359. Saveant, J.M., A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.* 1987, vol. 109, p. 6788.
360. German, E.D., Kuznetsov, A.M., and Tikhomirov, V.A., Calculation of Kinetic Parameters of the Reaction Dissociative Electrochemical Reduction of Halomethanes in Polar Solvent, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 9095.
361. Costentin, C., Donati, L., and Robert, M., Passage from stepwise to concerted dissociative electron transfer through modulation of electronic states coupling, *Chem. Europ. J.*, 2009, vol. 15, p. 785.
362. Costentin, C., Robert, M., and Saveant, J.-M., Stepwise and concerted electron-transfer/bond breaking reactions. Solvent control of the existence of unstable π ion radicals and of the activation barriers of their heterolytic cleavage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 16834.
363. Spencer, J.N., Grimm, M.L., and Tanko, J.M., Interplay between Structure and Mechanism in Reductive Dissociative Electron Transfers to α , β -Epoxyketones, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, p. 2387.
364. Фаустов, В.И., Дьяченко, А.И., Нефедов О.М. Квантовохимическое изучение стабильности радикал-анионов и сродства к электрону хлор-замещенных метанов и циклопропанов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1983. Т. 32. С. 1978. [Faustov, V. I., D'yachenko, A.I., and Nefedov, O.M., Quantum-chemical investigation of the stability of radical-anions and the electron affinity of chlorine-substituted methanes and cyclopropanes, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1983, vol. 32, p. 1788.]
365. Dewar, M.J.S., Zoeibich, E.G., Healy, E.F., and Stewart, J.J., Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, vol. 105, p. 3902.
366. Игумнов, С.М., Рожков, И.Н., Плетнев, С.И., Борисов, Ю.А., Ремпель, Г.Д. Присоединение трет-перфторалкилбромидов по кратной связи, инициированное переносом электрона. *Изв. АН, Сер.*

- хим. 1989. С. 2122. [Igumnov, S.M., Rozhkov, I.N., Pletnev, S.I., Borisov, Yu. A., and Rempel', G.D., Addition of tert-perfluoroalkyl bromides at a multiple bond, initiated by electron transfer, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1989, p. 2308.]
367. Takeda, N., Poliakov, P.V., Cook, A.R., and Miller, J.R., Faster dissociation: measured rates and computed effects on barriers in aryl halide radical anions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 4301.
368. Lawless, J.G. and Hawley, M.D., Mechanistic studies of the decomposition of halonitrobenzene anion radicals, *J. Electroanal. Chem.*, 1969, vol. 21, p. 365.
369. Nadjo, L. and Savéant, J.-M., Electrochemical reduction of substituted benzophenones and fluorenones in media of low proton availability mechanism of the reductive cleavage of bromo and chloro benzophenones, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 30, p. 41.
370. Aalstad, B. and Parker, V.D., Ion Radical Cleavage Reactions. III. The Cleavage of Halide Ion from Mono- and Dihalobenzophenone Anion Radicals, *Acta Chem. Scand. B*, 1982, vol. 36, p. 47.
371. Wipf, D.O. and Wightman, R.M., Rapid cleavage reactions of haloaromatic radical anions measured with fast-scan cyclic voltammetry, *J. Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, p. 4286.
372. Andrieux, C.P., Dumas-Bouchiat, J.M., and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part I. Introduction, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 87, p. 39.
373. Andrieux, C.P., Dumas-Bouchiat, J.M., and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part III. Rate determining electron transfer. Kinetic characterization of follow-up chemical reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 87, p. 43.
374. Andrieux, C.P., Dumas-Bouchiat, J.M., and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part II. Rate determining electron transfer, evaluation of rate and equilibrium parameters, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 87, p. 55.
375. Andrieux, C.P., Blocman, C., Dumas-Bouchiat, J.-M., and Savéant, J.-M., Heterogeneous and homogeneous electron transfers to aromatic halides. An electrochemical redox catalysis study in the halobenzene and halopyridine series, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, vol. 101, p. 3431.
376. Andrieux, C.P., Blocman, C., Dumas-Bouchiat, J.M., M'Halla, F., and Savéant, J.-M., Determination of the lifetimes of unstable ion radicals by homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions. Application to the reduction of aromatic halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 3806.
377. Andrieux, C.P. and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions electron transfers followed by a very fast chemical step, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 205, p. 43.
378. Norris, R.K., Barker, S.D., and Neta, P., Steric effects on rates of dehalogenation of anion radicals derived from substituted nitrobenzyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, vol. 106, p. 3140.
379. Neta, P. and Behar, D., Intramolecular electron transfer in the anion radicals of nitrobenzyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 4798.
380. Neta, P. and Behar, D., Intramolecular electron transfer and dehalogenation of anion radicals. 3. Halobenzonitriles and cyanobenzyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 103.
381. Behar, D. and Neta, P., Intramolecular electron transfer and dehalogenation of anion radicals. 4. Haloacetophenones and related compounds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 2280.
382. Sehested, K. and Holcman, J., Reactions of the radical cations of methylated benzene derivatives in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 1978, vol. 82, p. 651.
383. Kimura, N. and Takamuku, S., Solvent effects on the unimolecular dissociation of radical anions studied by pulse radiolysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, vol. 59, p. 3653.
384. Kimura, N. and Takamuku, S., One-electron reduction of aromatic halides and the solvent effects on the unimolecular dissociation of the radical anion, *Radiation Phys. and Chem.*, 1987, vol. 29, p. 179.
385. Mathivanan, N., Johnston, L.J., and Wayner, D.D.M., Photochemical generation of radical anions of photolabile aryl ketones, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 8190.
386. Кривенко, А.Г., Коткин, А.С., Курмаз, В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Сравнительное изучение ряда алкиларильных и галогеналкильных радикалов методами лазерной фотоэмиссии. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 157. [Krivenko, A.G., Kotkin, A.S., and Kurmaz, V.A., Thermodynamic and kinetic characteristics of intermediates of electrode reactions: A comparative investigation of a number of alkylaryl and alkyl halide radicals by the laser photoemission methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 137.]
387. Курмаз, В.А., Кривенко, А.Г., Томилов, А.П., Турыгин, В.В., Худенко, А.В., Шалашова, Н.Н., Коткин, А.С. Изучение реакции димеризации при отщеплении галогена из органогалогенидов методом лазерной фотоэмиссии, электролиза при контролируемом потенциале и вольтамперометрии. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 344. [Kurmaz, V.A., Krivenko, A.G., Tomilov, A.P., Turugin, V.V., Khudenko, A.V., Shalashova, N.N., and Kotkin, A.S., Studying the dimerization reaction during the abstraction of halogen from organohalides by laser photoemission, controlled-potential electrolysis, and voltammetry, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 308.]
388. Кривенко, А.Г., Курмаз, В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Сравнительное изучение кинетики электронного переноса для ряда алкиларильных и галогеналкильных радикалов методами лазерной фотоэмиссии. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 131. [Krivenko, A.G. and Kurmaz, V.A., Thermodynamic and kinetic characteristics of intermediates of electrode reactions. Comparative laser photoemission study of the kinetics of electron transfer for certain alkylaryl and

- alkylhalide radicals, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, C.111.]
389. Кривенко, А.Г., Коткин, А.С., Курмаз, В.А., Симбирцева, Г.В. Механизм электродных реакций карбоксиметильных и хлоркарбоксиметильных радикалов и ион-радикалов. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 840. [Krivenko, A.G., Kotkin, A.S., Kurmaz, V.A., and Simbirtseva, G.V., Mechanism of electrode reactions involving carboxymethyl and chlorocarboxymethyl radicals and ion-radicals, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 760.]
390. Krivenko, A.G., Kurmaz, V.A., and Kotkin, A.S., Prospects for the determination of thermodynamic and kinetic parameters of electrode reaction intermediates by laser photoemission, *Mendeleev Commun.*, 2002, vol. 12, p.11.
391. Budyka, M.F. and Zyubina, T.S., Theoretical investigation of azido group dissociation in aromatic azides, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 1997, vol. 419, 191.
392. Meot-Ner, M., Neta, P., Norris, R.K., and Wilson, K., Temperature effects on rates of dehalogenation of aromatic anion radicals, *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, p. 168.
393. Пирсон, Р., *Правила симметрии в химических реакциях*, М.: Мир, 1979, 268 с.
394. Эпиотис, Н., *Структурная теория органической химии*, Мир, М.: 1981, 330 с.
395. Galli, C. and Bunnet, J.F., A general approach to organic reactivity: The configuration mixing model. Nucleophile competition in aromatic SRN1 reactions. Evaluation of nucleophilic reactivities and evidence of reaction mechanism, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 7140.
396. Hammerich, O. and Parker, V.D., Radical Cleavage Reactions. IV. The Effect of the Halogen in Determining the Mechanism of Cleavage of Halide Ion During the Reduction of 9-Cyano-10-haloanthracenes, *Acta Chem. Scand. B*, 1983, vol. 37, p. 851.
397. Росси, Р.А., Росси, Р.Х., *Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$* , М.: Мир, 1986, 198 с. [Rossi, R.A. and de Rossi, R.H., "Aromatic Substitution by the SRN1 Mechanism," *ACS Monograph Series, Amer. Chem. Soc.*, 1983, no. 178, p. 178.]
398. Villar, H., Castro, E.A., and Rossi, R.A., Formation and decomposition of radical anions. A theoretical study, *Can. J. Chem.*, 1982, vol. 60, p. 2525.
399. Rossi, R.A., Coupling of an aryl radical with a nucleophile and the reaction pathway, *J. Chem. Educ.*, 1982, vol. 59, 310.
400. Villar, H., Castro, E.A., and Rossi, R.A., Fragmentation Rates of Aromatic Radical Anions and the $\pi^*-\sigma^*$ Orbital Crossing Point, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1984, vol. 39, p. 49.
401. Grimshaw, J. and Trocha-Grimshaw, J., Carbon halogen bond fragmentation in the radical anions of chloro- and bromo-fluorenones, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 56, p. 443.
402. Beland, F.A., Farwell, S.O., Callis, P.R., and Geer, R.D., Reduction pathways of organohalogen compounds: Part III. A molecular orbital (CNDO/2) study of the chlorinated benzenes, DDT, and lindane, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 78, p. 145.
403. Miller, K.E. and Kozak, J.J., Theory of intramolecular electron transfer reactions in anion radicals of nitrobenzyl halides, *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, p. 401.
404. Pierini, A.B., Duca, J.S., and Vera, D.M. A., A theoretical approach to understanding the fragmentation reaction of halonitrobenzene radical anions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, p. 1003.
405. Borosky, G.L., Nishimoto, S.-I., and Pierini, A.B., Radical anions from 5-fluorouracil derivatives. A theoretical study of their cleavage and orbital isomerism, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2000, vol. 499, p. 151.
406. Bunnett, J.F. and Creary, X., Fragmentation of aryl sulfide radical anions during aromatic SRN1 reactions, *J. Org. Chem.*, 1975, vol. 40, p. 3740.
407. Muthukrishnan, A., Boyarskiy, V., Sangararayanan, M.V., and Boyarskaya, I., Mechanism and regioselectivity of the electrochemical reduction in polychlorobiphenyls (PCBs): kinetic analysis for the successive reduction of chlorines from dichlorobiphenyls, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 655.
408. Andrieux, C.P., Saveant, J.M., and Su, K.B., Kinetics of dissociative electron transfer. Direct and mediated electrochemical reductive cleavage of the carbon-halogen bond, *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, p. 3816.
409. Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Лейбзон, В.Н., Миронов, Г.С., Гулять, В.П. О возможности количественного описания реакций отщепления аниона галогена из анион-радикалов ароматических соединений с помощью квантово-химических индексов реакционной способности. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1987. Т. 36, С. 2127. [Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., Leibzon, V.N., Mironov, G.S., and Gul'tyai, V.P., Feasibility of a quantitative description of halide anion abstraction from aromatic radical-anions using quantum chemical reactivity indices, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1987, vol. 36, p. 1977.]
410. Bernardi, P., Guerra, M., and Pedulli, G.F., An mo study of the substituent effect in benzene radical ions, *Tetrahedron*, 1978, vol. 34, p. 2141.
411. Hudson, R.F., The importance of orbital overlap on the structure and stability of organic free radicals, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 1983, vol. 103, p. 153.

УДК 541.145+541.138

НАНОКОМПОЗИТЫ ZnO/ZnWO_4 ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА¹

© 2023 г. А. А. Ульянкина^а, *, А. Д. Царенко^а, Т. А. Молодцова^а,
М. В. Горшенков^б, Н. В. Смирнова^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

*e-mail: anya-barbashova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 01.04.2023 г.

Получена серия нанокompозитов ZnO/ZnWO_4 с различным содержанием фазы ZnWO_4 на основе нанопорошков ZnO и WO_3 , электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока. Комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ) исследованы состав и структурные характеристики полученных материалов. Определен оптимальный состав нанокompозита с содержанием $\text{ZnWO}_4 \sim 6\%$ для использования в качестве фотоанодного материала проточного фототопливного элемента с сульфатным электролитом с добавлением органического и неорганического топлива. Максимальные значения E_{oc} и P_{max} , которые составили 850 мВ и 85.8 мкВт/см² соответственно, были достигнуты при использовании Na_2SO_4 с добавлением глюкозы в качестве топлива.

Ключевые слова: ZnO/ZnWO_4 , нанокompозит, фотоэлектрохимическая активность, фототопливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857023120149, **EDN:** VDTVFT

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире условия роста экономики в значительной степени обеспечиваются развитием энергетических технологий. Современная энергетика основана, главным образом, на использовании традиционных видов топлива, таких как уголь, нефть и природный газ. Такие энергетические источники считаются ограниченными и невозобновляемыми. Их эксплуатация приводит к увеличению концентрации диоксида углерода в атмосфере и, как следствие, к серьезным экологическим проблемам и изменению климата. В настоящее время в качестве перспективных процессов, направленных на преодоление энерго-экологического кризиса, рассматривают каталитические технологии с использованием возобновляемых топливно-сырьевых ресурсов, в частности солнечной энергии, так называемый фотоиндуцированный катализ, и биомассы. Основные их преимущества по сравнению с традиционными каталитическими процессами: экологическая безопасность,

доступность ресурсов и мягкие условия (комнатная температура, атмосферное давление, водные среды). Значительный прогресс в области фотоиндуцированного катализа обусловлен широким спектром его возможных применений, в том числе для фотоэлектрохимического разложения воды с целью получения водорода в качестве химического энергоносителя [1]. В последние годы представляется перспективной концепция прямого преобразования химической энергии различных видов топлив в электрическую энергию под действием света в фотокаталитическом топливном элементе (ФТЭ) [2, 3]. Одним из основных компонентов ФТЭ, определяющим его эффективность, является фотоактивный анод, на котором протекают процессы окисления топлива, в качестве которых могут быть использованы как различные загрязнители, так и компоненты биомассы [4].

Для изготовления фотоанодов ФТЭ главным образом используют полупроводниковые наноструктуры на основе оксидов металлов, обладающих n -типом проводимости, такие как TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , In_2O_3 , Co_3O_4 и др. [5, 6]. Среди большого

¹ По материалам XX Всероссийского Сессии «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

числа материалов оксид цинка (ZnO) остается одним из наиболее исследуемых и перспективных кандидатов для фотокаталитических приложений [7]. Однако к его главным недостаткам относят высокую скорость рекомбинации электронно-дырочных пар. Одним из подходов к повышению эффективности процессов разделения и переноса зарядов в полупроводниках является создание нанокompозитных материалов [8]. Сообщается, что модификация ZnO различными оксидами металлов, такими как TiO₂ [9], WO₃ [10], SnO₂ [11], позволяет повысить его фотокаталитическую активность. В качестве компонента композитного фотокатализатора могут быть использованы вольфраматы ряда металлов MeWO₄ (Me = Pb, Ni, Cu, Zn), среди которых ZnWO₄ демонстрирует высокую эффективность и стабильность в различных экологических приложениях [12].

К наиболее распространенным методам получения композитов ZnO/ZnWO₄ относят жидкофазный синтез, в котором в качестве соединений-предшественников используют водные растворы солей соответствующих металлов [13]. Однако электрохимические методы получения каталитически активных материалов, в том числе и для процессов фотоиндуцируемого катализа, в последние годы привлекают большое внимание благодаря их простоте, экологичности и высокой производительности [14, 15].

В настоящей работе серия нанокompозитов ZnO/ZnWO₄ была получена на основе нанопорошков ZnO и WO₃, электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока. Впервые была показана возможность применения ZnO/ZnWO₄ в качестве фотоанодного материала проточного фототопливного элемента с использованием сульфатного электролита с добавлением органического и неорганического топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки ZnO получали путем электрохимического окисления цинковых электродов в водном растворе 1 М BaCl₂ под действием переменного импульсного тока (ПИТ) со средней плотностью 2.4 : 1.2 А/см² по методике, описанной ранее [16]. Синтез наночастиц WO₃ проводили в водном растворе 1 М NH₄Cl под действием ПИТ со средней плотностью 3 : 3 А/см², аналогично [6]. Для получения нанокompозитов ZnO/ZnWO₄ различного состава порошок ZnO (200 мг) смешивали с порошком WO₃ (5; 15; 40; 60 мг) в бидистиллированной воде, диспергировали в ультразвуковой ванне и оставляли перемешиваться на всю ночь. Полученную суспензию помещали в реактор гидротермального синтеза и

нагревали до 140°C. Синтез проводили в течение 2 ч, затем суспензию охлаждали до комнатной температуры. После синтеза полученный порошок промывали дистиллированной водой, отделяли центрифугированием, сушили при температуре 80°C и прокаливали при 500°C в течение 3 ч.

Идентификацию фаз и кристаллической структуры материалов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре (CuK_α излучение, λ = 0.15418 нм). Образцы обозначали ZnW0, ZnW2, ZnW6, ZnW16, ZnW22, где 0; 2; 6; 16; 22 – содержание фазы ZnWO₄ (%) в образце, которое определяли путем обработки полученных дифрактограмм по методу Ритвелда с использованием программного обеспечения MAUD. Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на раман-спектрометре с длиной волны лазера 532 нм. Морфологические особенности исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием микроскопа JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ). Энергодисперсионные спектры (ЭДС) записывали с помощью сканирующего электронного микроскопа, снабженного энергодисперсионным детектором EDAX Genesis 2000 XMS 30.

Фотоэлектрохимическое поведение нанокompозитов ZnO/ZnWO₄ с различным соотношением фаз в качестве фотоанодных материалов было изучено с помощью метода линейной вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в интервале потенциалов от 0.2 до 1.3 В (относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) со скоростью развертки 10 мВ/с под действием прерывистого солнечного излучения (ксеноновая лампа, 100 мВт/см²) в водном растворе электролита 0.5 М Na₂SO₄ + 0.25 М Na₂SO₃. Фотоаноды на основе ZnO/ZnWO₄ готовили путем послойного нанесения на стеклянные подложки, покрытые оксидом олова с фтором (FTO), 100 мкл суспензии ZnO/ZnWO₄ (50 мг) в изопропанол (500 мкл) методом центрифугирования (SpinNXG-P1) со скоростью 3000 об./мин и последующего отжига в течение 30 мин при 300°C.

Нанокompозит с оптимальным составом использовали в качестве материала фотоанода (геометрическая площадь 1 см²) фотокаталитического топливного элемента. Для изготовления катодной части Pt/C катализатор (5.7 мг, 40% Pt) суспендировали в ацетоне (17 мл), деионизированной воде (35 мл) и Nafion (16 мкл, 10 мас. %) в течение 30 мин. Затем суспензию равномерно наносили на газодиффузионный слой (Freudenberg H23C8, 4 см²), при этом загрузка Pt составляла 0.4 мг см⁻². После этого ГДС с нанесенным катализатором сушили на воздухе до полного удаления растворителя. Протонпроводящая мембрана

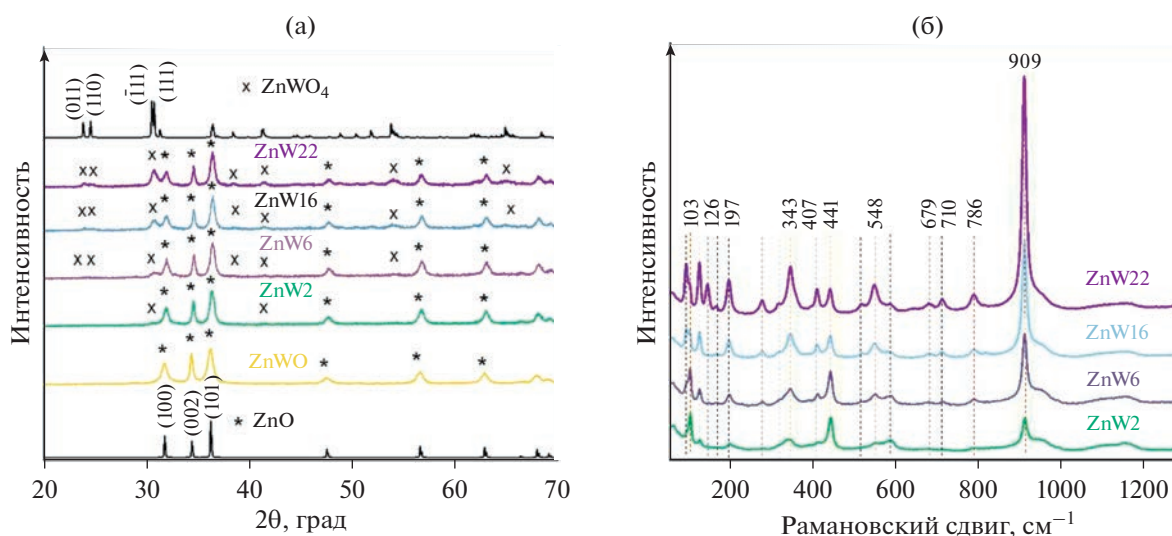


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) нанокompозитов с различным содержанием фазы ZnWO_4 .

Nafion (DuPont) размещалась между анодным и катодным пространством системы. Вольт-амперные ($J-E$) и мощностные ($J-P$) характеристики ФТЭ снимали с помощью потенциостата-гальваностата (P-45X, Electrochemical Instruments). В качестве анолита использовали водный раствор 0.5 M Na_2SO_4 с добавлением неорганического (0.25 M Na_2SO_3) или органического (5 mM глюкозы) топлива. В качестве католита использовали водный раствор 0.5 M Na_2SO_4 . Процесс проводили при постоянном барботировании азотом и кислородом анодного и катодного пространства, соответственно, в циркуляционном режиме (скорость циркуляции электролита 30 мл/мин). В качестве источника симулированного солнечного света использовали ксеноновую лампу (мощность излучения 100 мВт/см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1а), образцы ZnW2, ZnW6, ZnW16, ZnW22 представляют собой бифазные материалы, основной фазой которых является гексагональный вюрцит ZnO (JCPDS 80-0075) с наиболее интенсивными отражениями от плоскостей (100), (002) и (101). Дополнительно присутствуют рефлексы, соответствующие фазе ZnWO_4 с моноклинной структурой вольфрамит (JCPDS 150774). Дифрактограмма образца ZnW2 содержит интенсивные дифракционные пики, характерные для чистого ZnO, наряду с достаточно слабыми отражениями от фазы ZnWO_4 , что связано с ее малым количеством (~2%) в композите. С увеличением содержания W в материалах интенсивность пиков ZnWO_4 возрастает. Для сравнения

приведена дифрактограмма исходного материала — однофазного ZnO (образец ZnW0).

Состав нанокompозитов дополнительно анализировали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 1б). Все образцы характеризуются интенсивными пиками при 103 и 441 см⁻¹, которые соответствуют модам первого порядка ZnO с гексагональной структурой вюрцита (E_2^{Low} и E_2^{High}) [17]. При увеличении содержания вольфрама возрастает интенсивность пиков при 909 и 343 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей W—O в октаэдрах WO_6 . Полосы при 786, 548, 407, 197 и 126 см⁻¹ обусловлены симметричным растяжением октаэдров ZnO_6 . Полосы, расположенные при 710 и 679 см⁻¹ соответствуют движениям октаэдров WO_6 относительно Zn^{2+} [18]. Положения мод КР для ZnO и ZnWO_4 , полученные в данной работе, согласуются с ранее представленными в литературе [17, 18]. Небольшие различия могут быть связаны с такими факторами, как средний размер нанокристаллов, изменение длины связи, взаимодействие между кластерами $[\text{ZnO}_6]$ и $[\text{WO}_6]$ и различной степени их искажения в кристаллической решетке в результате различных условий синтеза материалов. Таким образом, подтверждено, что синтезированные порошки являются нанокompозитами ZnO и ZnWO_4 .

На рис. 2а приведены линейные вольтамперограммы ZnO/ ZnWO_4 /FTO с различным содержанием фазы ZnWO_4 , полученные при облучении симулированным солнечным светом в режиме вкл/выкл. Все фотоэлектроды в темноте продемонстрировали чрезвычайно низкую плотность фототока, близкую к нулю. При освещении све-

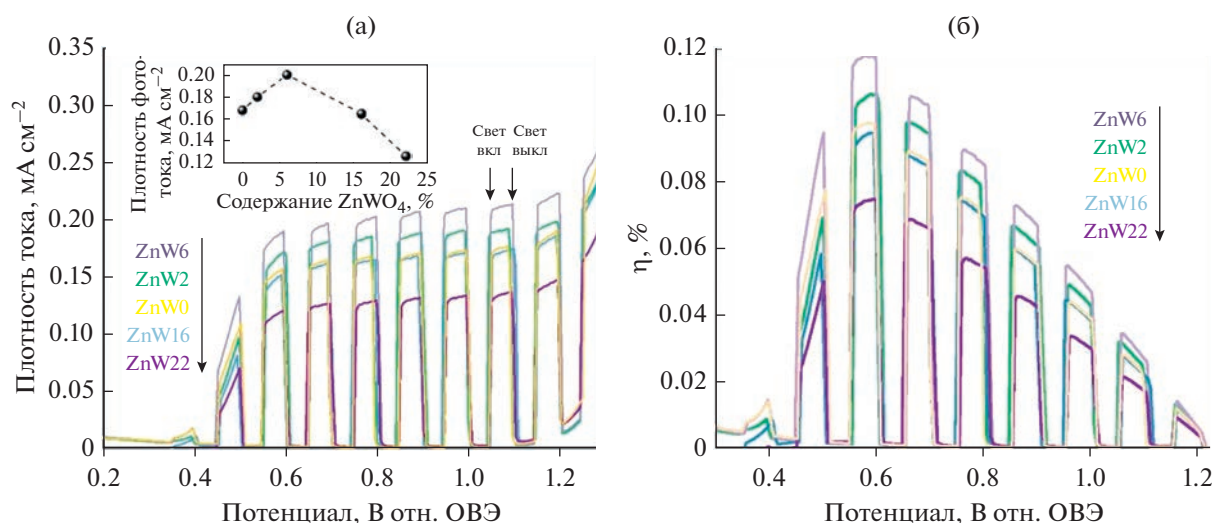


Рис. 2. Линейные вольтамперограммы (а) и квантовая эффективность (б) фотоэлектродов ZnO/FTO и ZnO/ZnWO₄/FTO. Условия: электролит 0,5 М Na₂SO₄ + 0,25 М Na₂SO₃, скорость развертки потенциала 10 мВ/с, прерывистое солнечное излучение 100 мВт/см².

том происходила генерация анодного фототока при потенциале начала фототока (E_{on}) ~ 0.31 В (отн. ОВЭ). Аналогичное значение $E_{\text{on}} \sim 0.38$ В наблюдалось для ZnO, допированного иттрием [19]. При дальнейшем увеличении приложенного потенциала плотность фототока возрастает, что связано с эффективным протеканием процессов разделения и переноса фотогенерированных носителей заряда. Кроме того, с увеличением содержания ZnWO₄ фототок сначала увеличивается, а затем падает (вставка к рис. 2а).

По уравнению (1) [20] была рассчитана квантовая эффективность (η) процесса фотоэлектрохимического разложения воды на фотоэлектродах ZnO/ZnWO₄/FTO (рис. 2б):

$$\eta = \left[\frac{J(1.23 - V_{\text{bias}})}{P} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

где J — плотность фототока, мА/см²; V_{bias} — приложенный потенциал, В; P — мощность светового потока, мВт/см².

Полученные значения η как функция прикладываемого потенциала представлены на рис. 2б. Квантовая эффективность возрастала в ряду ZnW22, ZnW16, ZnW0, ZnW2, ZnW6 аналогично зависимости плотности фототока от состава нанокompозита. Таким образом, образец с содержанием ZnWO₄ $\sim 6\%$ продемонстрировал максимальные значения фототока (~ 0.2 мА/см²) и квантовой эффективности ($\sim 0.12\%$).

ЭДС-спектры образца ZnW6 дополнительно подтверждают наличие вольфрама в составе нанокompозита (рис. 3а, 3б), равномерно распре-

ленного по его поверхности (рис. 3в). На ПЭМ-фотографии видно образование хорошо закристаллизованных наночастиц преимущественно вытянутой формы (рис. 3г). С помощью ПЭМ высокого разрешения (рис. 3д) были определены величины межплоскостных расстояний 0.363 и 0.261 нм, соответствующие плоскостям (011) и (002) в структуре ZnWO₄ и ZnO [21], что позволяет судить о наличии межфазных границ в синтезированном нанокompозите. Поверхность контакта между ZnO и ZnWO₄ может выступать в роли активного центра, предотвращающего быструю рекомбинацию электронно-дырочных пар [22]. Так, увеличение эффективности фоторазложения органических красителей и антибиотиков наблюдали в присутствии композитных фотокатализаторов на основе оксида цинка, таких как ZnO/ZnWO₄ и CoWO₄/ZnO, вследствие синергетического эффекта их компонентов [22–24].

Фотоэлектрод ZnO/ZnWO₄/FTO на основе ZnW6 был в дальнейшем использован в качестве фотанода ФТЭ (фоновый электролит — 0.5 Na₂SO₄). Для повышения эффективности процессов генерации электричества используют различные органические и неорганические “топлива” [25]. Добавление соединений, обладающих электронно-донорными свойствами, препятствует рекомбинации электронно-дырочных пар, образующихся в фотокаталитическом процессе. В качестве неорганического топлива часто используют сульфиты, в больших количествах образующихся в процессах мокрой сероочистки. Сульфит имеет небольшой стандартный восстановительный по-

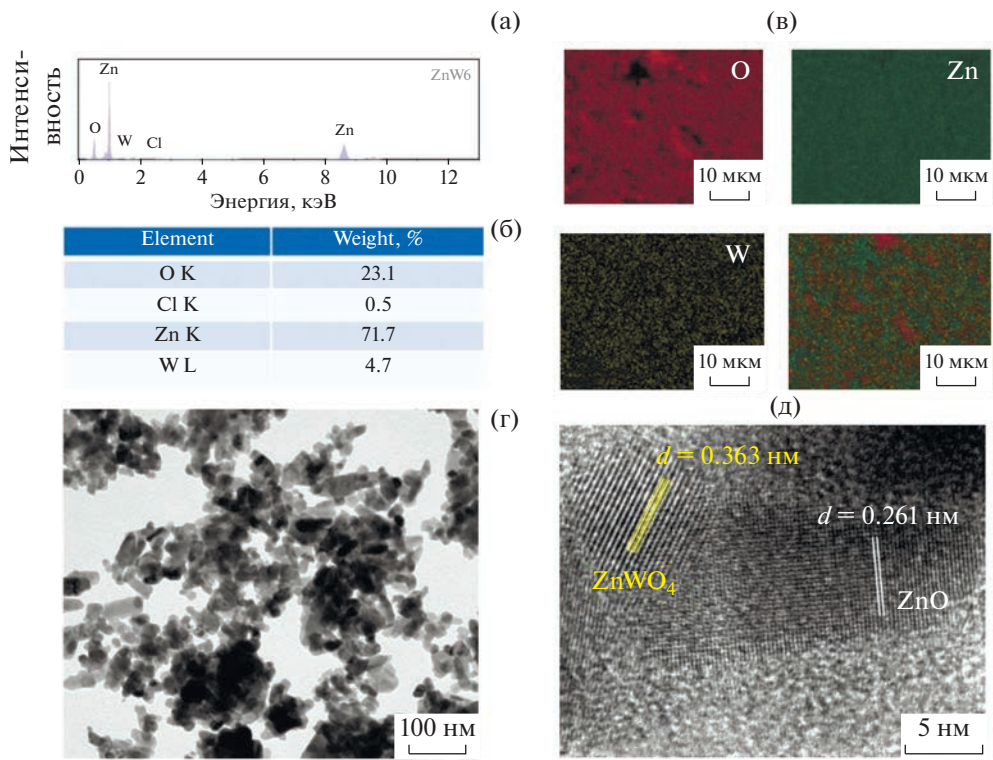


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр (а), элементный анализ (б), элементное картирование поверхности (в), ПЭМ (г) и ПЭМВР (д) фотографии образца ZnW6.

тенциал, что облегчает его фотоокисление [26]. С практической точки зрения, к важным органическим топливам относят биомассу и продукты ее переработки, в том числе крахмал, целлюлозу, лигнин и глюкозу [27]. На рис. 4 приведены вольт-амперные и мощностные зависимости ФТЭ, полученные под действием солнечного излучения. Значения напряжения разомкнутой цепи E_{oc} и максимальной мощности P_{max} составили 750 мВ и 41.3 мВт/см², соответственно, в присутствии фоновой электролита Na₂SO₄ и 450 мВ и

51.8 мВт/см² при добавлении к нему Na₂SO₃. Максимальные значения E_{oc} и P_{max} , которые составили 850 мВ и 85.8 мВт/см² соответственно, были достигнуты при использовании Na₂SO₄ с добавлением глюкозы. Характеристики ZnO/ZnWO₄/FTO, синтезированного в настоящей работе, не уступают характеристикам Zn-содержащих композитов и других полупроводниковых материалов, описанных в литературе в качестве фотоанодов ФТЭ (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение эффективности ФТЭ с использованием различных нанокompозитов на основе ZnO и других материалов в качестве фотоанода

Материал	Топливо	Электролит	E_{oc} , мВ	P_{max} , мВт/см ²	Ссылка
Bi ₂ WO ₆ /ZnO	Сточные воды	Na ₂ SO ₄	414	2.7	[28]
WO ₃ /ZnO/Zn	Фенол	Na ₂ SO ₄	759	57.4	[29]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Уксусная кислота	Na ₂ SO ₄	520	8.1	[30]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Фенол	Na ₂ SO ₄	350	3.1	[30]
BiVO ₄	Глюкоза	Na ₂ B ₄ O ₇	560	24.9	[27]
ZnO/ZnWO ₄	Глюкоза	Na ₂ SO ₄	850	85.8	Настоящая работа

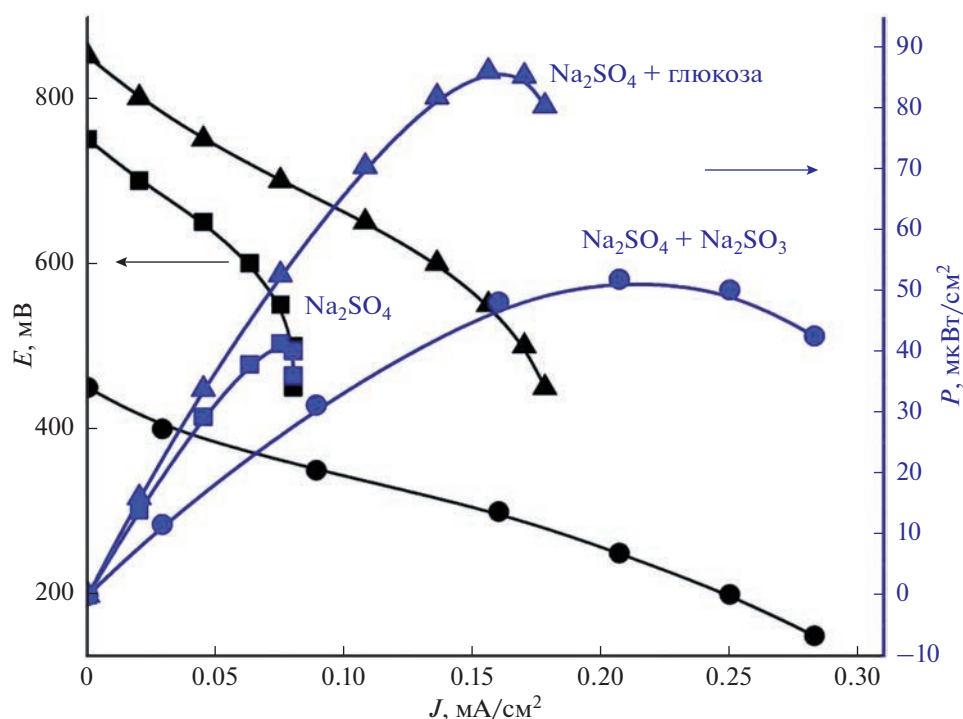


Рис. 4. Графики зависимости тока от напряжения и тока от мощности ФТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе нанопорошков ZnO и WO₃, электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока, получена серия наноконпозитов ZnO/ZnWO₄ с различным содержанием фазы ZnWO₄. Комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, энергодисперсионный микроанализ) доказано образование материала смешанного состава ZnO/ZnWO₄ с равномерным распределением элементов (Zn, W, O) по поверхности наноконпозита. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано формирование границы раздела фаз ZnO и ZnWO₄, которая может выступать в роли активного центра, уменьшающего рекомбинацию электронно-дырочных пар. Определен оптимальный состав наноконпозита (94% ZnO, 6% ZnWO₄), обеспечивающий генерацию максимального фототока (~0.2 мА см⁻²) под действием солнечного излучения. ZnO/ZnWO₄/FTO был использован в качестве фотоанодного материала проточного фото-топливного элемента с использованием сульфатного электролита с добавлением органического (глюкоза) и неорганического (Na₂SO₃) топлива. Максимальные значения E_{oc} и P_{max} , которые составили 850 мВ и 85.8 мкВт/см² соответственно, были достигнуты при использовании Na₂SO₄ с добавлением глюкозы. Таким образом, синтези-

рованный наноконпозит ZnO/ZnWO₄ может быть перспективен для процессов переработки компонентов биомассы с одновременной генерацией электроэнергии в ФТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00079, <https://rscf.ru/project/21-79-00079/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Isaev, A.B., Shabanov, N.S., Sobola, D., Kaviyarasu, K., Ismailov, A.M., and Omarov, G.M., ZnO/Chalcogenides Semiconductor Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting, in *Nanomaterials for Energy Conversion, Biomedical and Environmental Applications*, Kasinathan, K., Elshikh, M.S., and Al Farraj, D.A.-A., Editors. 2022, Singapore: Springer Nature, p. 3-35. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2639-6_1
2. Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maiorova, N.A., Maslov, D.A., Averin, A.A., Polyakov, S.N., Molchanov, S.P., Levin, I.S., and Tsodikov, M.V., Photoelectrochemical Activity of Nanosized Titania, Doped with Bismuth and Lead, in Visible Light Region, *Prot. Met.*

- Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol 55, p. 55.
<https://doi.org/10.1134/S207020511901012X>
3. Kageshima, Y., Wada, H., Teshima, K., and Nishikiori, H., Hydrogen evolution and electric power generation through photoelectrochemical oxidation of cellulose dissolved in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, vol. 327, p. 122431.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122431>
 4. Ismael, M., Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review, *Fuel*, 2021, vol. 303, p. 121207.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121207>
 5. Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kolesnikov, E., Leontyev, I., Kaichev, V., Zhigunov, D., Faddeev, N., Kuriganova, A., and Smirnova, N., Fabrication of nano-In₂O₃ phase junction by pulse alternating current synthesis for enhanced photoelectrochemical performance: Unravelling the role of synthetic conditions, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 10986.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.293>
 6. Tsarenko, A., Gorshenkov, M., Yatsenko, A., Zhigunov, D., Butova, V., Kaichev, V., and Ulyankina, A., Electrochemical Synthesis-Dependent Photoelectrochemical Properties of Tungsten Oxide Powders, *Chem Engineering*, 2022, vol. 62, p. 31.
<https://doi.org/10.3390/chemengineering6020031>
 7. Mika, K., Syrek, K., Uchacz, T., Sulka, G.D., and Zaraska, L., Dark nanostructured ZnO films formed by anodic oxidation as photoanodes in photoelectrochemical water splitting, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 414, p. 140176.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140176>
 8. Wannapop, S. and Somdee, A., Effect of citric acid on the synthesis of ZnWO₄/ZnO nanorods for photoelectrochemical water splitting, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, vol. 115, p. 107857.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107857>
 9. Navarro-Gázquez, P.J., Blasco-Tamarit, E., Muñoz-Portero, M.J., Solsona, B., Fernández-Domene, R.M., Sánchez-Tovar, R., and García-Antón, J., Influence of Zn(NO₃)₂ concentration during the ZnO electrodeposition on TiO₂ nanosponges used in photoelectrochemical applications, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, p. 14460.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.339>
 10. Chen, Y., Wang, L., Gao, R., Zhang, Y.-C., Pan, L., Huang, C., Liu, K., Chang, X.-Y., Zhang, X., and Zou, J.-J., Polarization-Enhanced direct Z-scheme ZnO-WO_{3-x} nanorod arrays for efficient piezoelectric-photoelectrochemical Water splitting, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, vol. 259, p. 118079.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118079>
 11. Uchiyama, H., Nagao, R., and Kozuka, H., Photoelectrochemical properties of ZnO-SnO₂ films prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 554, p. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.196>
 12. He, G., Mi, Y., Wang, D., Zhang, B., Zheng, D., Bai, Y., and Shi, Z., Synthesis Methods and Applications of Semiconductor Material ZnWO₄ with Multifunctions and Multiconstructions, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2100733.
<https://doi.org/10.1002/ente.202100733>
 13. Jaramillo-Páez, C., Navío, J.A., Puga, F., and Hidalgo, M.C., Sol-gel synthesis of ZnWO₄-(ZnO) composite materials. Characterization and photocatalytic properties, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2021, vol. 404, p. 112962.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112962>
 14. Gao, D., Li, H., Wei, P., Wang, Y., Wang, G., and Bao, X., Electrochemical synthesis of catalytic materials for energy catalysis, *Chinese J. Catal.*, 2022, vol. 43, p. 1001.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63940-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63940-2)
 15. Kromer, M.L., Monzó, J., Lawrence, M.J., Kolodziej, A., Gossage, Z.T., Simpson, B.H., Morandi, S., Yanson, A., Rodríguez-López, J., and Rodríguez, P., High-Throughput Preparation of Metal Oxide Nanocrystals by Cathodic Corrosion and Their Use as Active Photocatalysts, *Langmuir*, 2017, vol. 33, p. 13295.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02465>
 16. Ulyankina, A., Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Leontyev, I., Zhigunov, D., Konstantinova, E., Lastovina, T., Tolasz, J., Henych, J., Licciardello, N., Cuniberti, G., and Smirnova, N., Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis, *J. Water Process. Eng.*, 2021, vol. 40, p. 101809.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>
 17. Mediouni, N., Guillard, C., Dappozze, F., Khrouz, L., Parola, S., Colbeau-Justin, C., Amara, A.B.H., Rhaïem, H.B., Jaffrezic-Renault, N., and Namour, P., Impact of structural defects on the photocatalytic properties of ZnO, *J. Hazard. Mater. Adv.*, 2022, vol. 6, p. 100081.
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100081>
 18. Gonçalves, R.F., Longo, E., Marques, A.P.A., Silva, M.D.P., Cavalcante, L.S., Nogueira, I.C., Pinatti, I.M., Pereira, P.F.S., and Godinho, M.J., Structural investigation and photoluminescent properties of ZnWO₄:Dy³⁺ nanocrystals, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017, vol. 28, p. 15466.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7434-0>
 19. Wei, Y., Wang, L., and Chen, C., Yttrium doping enhances the photoelectrochemical water splitting performance of ZnO nanorod array films, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 896, p. 163144.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163144>
 20. Masoumi, Z., Tayebi, M., Kolaei, M., and Lee, B.-K., Improvement of surface light absorption of ZnO photoanode using a double heterojunction with α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite to enhance photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 608, p. 154915.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154915>
 21. Li, P., Zhao, X., Jia, C.-j., Sun, H., Sun, L., Cheng, X., Liu, L., and Fan, W., ZnWO₄/BiOI heterostructures with highly efficient visible light photocatalytic activity: the case of interface lattice and energy level match, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 3421.
<https://doi.org/10.1039/C3TA00442B>
 22. Hao, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Zhao, L., and Zhang, B., Synthesis of pearl necklace-like ZnO-ZnWO₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 26179.
<https://doi.org/10.1039/C6RA28766B>

23. Savić, T.D., Validžić, I.L., Novaković, T.B., Vuković, Z.M., and Čomor, M.I., A Synergy of ZnO and ZnWO₄ in Composite Nanostructures Deduced from Optical Properties and Photocatalysis, *J. Clust. Sci.*, 2013, vol. 24, p. 679.
<https://doi.org/10.1007/s10876-013-0562-7>
24. Leeladevi, K., Arunpandian, M., Vinoth Kumar, J., Chellapandi, T., Mathumitha, G., Lee, J.-W., and Nagarajan, E.R., CoWO₄ decorated ZnO nanocomposite: Efficient visible-light-activated photocatalyst for mitigation of noxious pollutants, *Physica B Condens. Matter*, 2022, vol. 626, p. 413493.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413493>
25. Kurenkova, A.Y., Yakovleva, A.Y., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Y., Kozlova, E.A., and Kaichev, V.V., Copper-Modified Titania-Based Photocatalysts for the Efficient Hydrogen Production under UV and Visible Light from Aqueous Solutions of Glycerol, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, p. 3106.
<https://doi.org/10.3390/nano12183106>
26. Sena, I.C., Sales, D.d.O., Andrade, T.S., Rodriguez, M., da Silva, A.C., Nogueira, F.G.E., Rodrigues, J.L., de Mesquita, J.P., and Pereira, M.C., Photoassisted chemical energy conversion into electricity using a sulfite-iron photocatalytic fuel cell, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 881, p. 114940.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114940>
27. He, L., Yang, Z., Gong, C., Liu, H., Zhong, F., Hu, F., Zhang, Y., Wang, G., and Zhang, B., The dual-function of photoelectrochemical glucose oxidation for sensor application and solar-to-electricity production, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 882, p. 114912.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114912>
28. Yong, Z.-J., Lam, S.-M., Sin, J.-C., Zeng, H., Mohamed, A.R., and Jaffari, Z.H., Boosting sunlight-powered photocatalytic fuel cell with S-scheme Bi₂WO₆/ZnO nanorod array composite photoanode, *Inorg. Chem. Commun.*, 2022, vol. 143, p. 109826.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109826>
29. Lam, S.-M., Sin, J.-C., Lin, H., Li, H., Lim, J.W., and Zeng, H., A Z-scheme WO₃ loaded-hexagonal rod-like ZnO/Zn photocatalytic fuel cell for chemical energy recuperation from food wastewater treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 514, p. 145945.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145945>
30. Xie, S., Ouyang, K., and Shao, Y., A solar responsive photocatalytic fuel cell with a heterostructured Zn-Fe₂O₄/TiO₂-NTs photoanode and an air-breathing cathode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 29201.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.059>

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ БИПОЛЯРНЫХ ПЛАСТИН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ¹

© 2023 г. В. Д. Ерошенко^а, *, В. Е. Андреева^б, Д. В. Токарев^б, О. А. Меденников^б,
В. А. Клушин^б, Л. Н. Фесенко^б, Н. В. Смирнова^б, **

^аООО “ГрафитЭл — Московский Электродный Завод”, ш. Энтузиастов, 31, стр. 2, Москва, 111123 Россия

^бЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: viktor.eroshenko.89@mail.ru

**e-mail: smirnova_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 07.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Композиционные материалы на основе термореактивного связующего марки СФП и терморасширенного графита с содержанием наполнителя 50–70% получены методом горячего прессования. Исследовано влияние способа введения наполнителя в композит на его физико-механические и электрохимические характеристики. Материалы, полученные смешением воздушно-сухих компонентов, характеризуются высокими электропроводностью (до 195 См см^{-1}) и прочностными свойствами (более 25 МПа), низким межфазным контактным сопротивлением (менее 10 МОм см^2) и током коррозии, не превышающим 1 мкА/см^2 , что позволит обеспечить высокую эффективность преобразования энергии в ТПТЭ.

Ключевые слова: топливный элемент, биполярная пластина, электропроводящий композиционный материал, терморасширенный графит

DOI: 10.31857/S0424857023120058, **EDN:** QGKMDP

ВВЕДЕНИЕ

Создание экологически чистых, эффективных и энергоемких источников энергии является важнейшим условием развития автономных и необслуживаемых энергосистем распределенной энергетики, электроустановок для робототехники и транспортных применений [1]. Особенная роль в этом отводится водородным энергетическим технологиям, и в частности топливным элементам, использующим водород в качестве топлива и кислород в качестве окислителя и имеющим значительно более высокую эффективность и экологичность по сравнению с традиционными источниками энергии [2]. В транспортных и других мобильных приложениях наибольшее распространение получили низкотемпературные твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), эффективность процесса преобразования химической энергии в электрическую в которых зависит от многих факторов. Помимо мембранно-элек-

тродных блоков (МЭБ), важнейшим элементом твердополимерных топливных элементов являются биполярные пластины (БП) [3, 4]. Они выполняют функции коллектора для газов-реагентов (водорода и воздуха) и должны распределять их с каждой стороны по всей активной площади МЭБ. Кроме того, биполярные пластины должны быть газонепроницаемыми, чтобы предотвратить смешивание газов-реагентов. Чтобы каждый единственный ТЭ находился в электрическом контакте с другими, биполярные пластины должны быть электропроводными, особенно в направлении, ортогональном к самой пластине. Кроме того, хорошая теплопроводность также является очень важным требованием к биполярным пластинам для обеспечения контроля температуры батареи ТЭ и достижения однородного распределения температуры в каждом ТЭ и по всей активной области. Еще одним требованием к материалу биполярных пластин является химическая и коррозионная стойкость. Материал должен выдерживать температуру до 100°C , высокую влажность, постоянный электрический потенциал, низкое зна-

¹ По материалам XX Всероссийского Сессии “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10. 2022.

чение pH и наличие сильных окислителей (активные формы кислорода, перекись водорода).

В зависимости от материала матрицы, БП можно разделить на три категории – металлические, графитовые и композитные, сильно различающиеся по электропроводности, газопроницаемости, прочности на изгиб и технологии обработки [5]. Металлические биполярные пластины в основном изготавливают из нержавеющей стали или сплавов титана [6]. Они обладают высокой электропроводностью, воздухонепроницаемостью и прочностью на изгиб. Благодаря хорошей пластичности металла, штамповкой могут быть изготовлены тонкие пластины с каналами для распределения топлива и окислителя [7]. Однако металлические биполярные пластины подвержены коррозии в среде ТПТЭ (pH 2–3, $T = 80–100^{\circ}\text{C}$), что приводит к пассивации поверхности и переосаждению ионов металлов и отрицательно сказывается на работе топливных элементов [8]. Графит характеризуется низкой плотностью, хорошей коррозионной стойкостью и низким контактным сопротивлением с газодиффузионным слоем. Однако высокая пористость графита обуславливает его высокую газопроницаемость, а вследствие низкой прочности и хрупкости графитовые БП должны иметь существенную толщину [9].

Композитные биполярные пластины изготавливаются из полимерной смолы и электропроводящего наполнителя на основе углерода [10]. Полимерная матрица обеспечивает газонепроницаемость, механические свойства и связывает частицы наполнителя в проводящую сеть. Электрическая и тепловая проводимости композитной графитовой биполярной пластины в основном достигаются именно за счет этой проводящей сети [11]. Регулируя состав и массовое соотношение связующего и проводящего наполнителя, можно регулировать и оптимизировать различные свойства композитных графитонаполненных биполярных пластин. Кроме того, сочетание технологий пред- и постобработки, оптимизация дисперсности, формы и ориентации частиц наполнителя, контроль и оптимизация свойств межфазной границы графит/смола и т. д. напрямую влияют на макроскопическую и микроскопическую структуру композита, что, в свою очередь, определяет характеристики композитной БП [12–14].

Для изготовления композитных графитонаполненных биполярных пластин в настоящее время используются терморезистивные и термопластичные связующие. Поскольку термопласты (полипропилен, полиэтилен, поливинилиденфторид, поли(фениленсульфид)) как правило менее химически и термически стабильны, чем реактопласты, они реже используются для изготовления БП [4]. Наиболее широко используются терморезистивные

связующие, в молекулярной цепи которых находятся больше активных групп, способных сшиваться в процессе формования с образованием стабильной молекулярной структуры. Терморезистивные смолы обладают хорошей термостойкостью, могут образовывать более надежную поверхность раздела с графитом и, как правило, обладают более высокой прочностью на изгиб, что позволяет использовать меньшую толщину формованных пластин. Наиболее распространены эпоксидная и фенолформальдегидная смола (ФФС). Относительно высокие твердость, теплоустойчивость, модуль упругости, низкий коэффициент линейного расширения, а также технологичность и хорошая совместимость с различными наполнителями объясняют широкое применение ФФС в качестве матричного материала для различных композитов [15, 16].

В качестве наполнителя для проводящих композитов рассматриваются углеродные материалы (УМ), благодаря хорошим электро-, теплопроводности и коррозионной стойкости, низкой плотности и стоимости. С увеличением содержания УМ электропроводность композитного материала постепенно увеличивается и приближается к пределу [11]. Важным параметром также является морфология частиц наполнителя. Так, при одинаковом содержании наполнителя электропроводность композиционного материала, содержащего чешуйчатый графит или искусственный графит, значительно выше, чем у композиционного материала, содержащего углеродный волокнистый наполнитель [15–17]. Для построения проводящей сети в композитных биполярных пластинах наиболее подходящими УМ являются двумерные графитовые материалы – природный чешуйчатый графит, терморасширенный графит (ТРГ) и графеновые нанопластины и т. д. [18], благодаря тому, что листовая структура легче образует более высокую поверхность раздела, что способствует переносу электронов между частицами.

Терморасширенный графит представляет собой вид интеркалированных соединений графита, полученных методом химического окисления и последующего резкого нагревания до температуры $900–1500^{\circ}\text{C}$ со скоростью $400–600^{\circ}\text{C}/\text{с}$, вследствие чего межслойное расстояние в частях графита увеличивается до 300 раз и они приобретают чешуйчатую структуру [19]. Материал обладает высокой термостойкостью, теплопроводностью, смазывающей способностью, химически стабилен, может противодействовать тепловым ударам и т. д. В зависимости от температуры термообработки и соответственно от степени расширения ТРГ имеет различную насыпную плотность, от единиц до десятков $\text{кг}/\text{м}^3$.

Основной проблемой электропроводящих композитов является создание проводящего кла-

стера при минимальном содержании наполнителя с сохранением прочностных свойств и сплошности композита. Поэтому установление оптимальных технологических параметров: состава, условий смешения компонентов и условий прессования необходимо для разработки технологии их производства. Использование чрезвычайно легкого ТРГ, плотность которого почти в 1000 раз меньше плотности связующего, при изготовлении проводящих композитов, а именно способ введения ТРГ в состав композитов и обеспечение его равномерного распределения в объеме, представляет собой весьма сложную технологическую задачу. В настоящей работе терморепактивное связующее фенольное порошкообразное (СФП) и терморасширенный графит были использованы для создания электропроводящего композиционного материала для биполярных пластин ТПТЭ. Рассмотрены различные варианты введения ТРГ в состав композита. Методом горячего прессования получена серия материалов и проведены исследования их физико-химических и механических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитных материалов для БП использовали терморепактивное связующее СФП-012А (ОСТ 6-05-441–78) и ТРГ в качестве наполнителя. ТРГ получали путем нагревания окисленного графита при температуре 240°C в течение 2 ч. Полученный ТРГ имел насыпную плотность 40 кг/м³.

Для смешения компонентов использовали 2 подхода:

(I) “Сухое” смешивание — наполнитель и связующее гомогенизировали в шаровой мельнице со скоростью вращения 60 об./мин в течение 30 мин, с последующим диспергированием в роторном смесителе в течение 5 мин.

(II) “Мокрое” смешивание — смолу СФП предварительно растворяли в изопропиловом спирте (60% от общей массы раствора) в герметично закрытой емкости. Связующее и наполнитель в соотношении раствор смолы : наполнитель = 5 : 2 (по массе) перемешивали в течение 15 мин до получения однородной массы в роторном смесителе. Смесь высушивали при температуре 65°C до полного испарения растворителя (от 6 до 12 ч). Сухую смесь измельчали в шаровой мельнице в течение 30 мин.

В дальнейшем композиты, полученные по технологии “сухого” смешения компонентов, обозначены I, “мокрого” — II.

Композиты с различным содержанием наполнителя получали методом горячего прессования (нагрузка 200 кг/см², температура 200°C, время прессования 7–10 мин). Полученное изделие ча-

стично охлаждалось в пресс-форме под давлением, затем в пресс-форме (вне пресса), и выпрессованная заготовка окончательно охлаждалась на воздухе.

Гранулометрический анализ наполнителя ТРГ осуществлялся на приборе MICROTRAC S 3500. Исследование механических свойств композитных материалов проводилось на универсальной испытательной машине РЭМ 20 (Метротест, Россия) согласно методикам [20, 21]. Водопоглощение материалов исследовали согласно методике [22]. Электропроводность материалов определялась четырехзондовым методом на измерителе иммитанса АКТАКОМ АМ-3016. Межфазное контактное сопротивление определяли путем измерения падения напряжения на поверхностных контактах (метод Дэвиса) [23]. Исследуемый образец помещался между углеродной бумагой и двумя медными пластинами, на которые подавался ток (1.0 А), и фиксировалось общее падение напряжения через собранную систему при различном давлении. Термостойкость композитов определяли с помощью метода синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F5 Jupiter. Измерения проводились в инертной (He) и окислительной (O₂) атмосферах при скорости нагрева 10°C/мин в температурном интервале до 800°C.

Коррозионные испытания композиционных материалов проводили с помощью потенциостата Р20 ХВ (Electrochemical Instruments) в растворе электролита (H₂SO₄ (pH 3) + 0.1 ppm HF). Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения (нас. Ag/AgCl). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) измеряли в диапазоне потенциалов от –0.4 до +0.6 В при скорости развертки потенциала 1; 5; 20; 100; 500 мВ/с. Стационарные потенциостатические поляризационные кривые измеряли от значения напряжения разомкнутой цепи с шагом 50 мВ и выдержкой 900 с в анодном и катодном направлении до потенциала 0.6 и –0.4 В соответственно. При моделировании катодной среды ТЭ на образец накладывали постоянный потенциал +0.6 В в течение 24 ч при температуре 80°C и постоянном барботировании воздухом и фиксировали изменение тока. При моделировании анодной среды ТЭ проводили аналогичные измерения, но на электрод накладывался потенциал –0.1 В и электролит продувался водородом [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный ТРГ имел насыпную плотность 40 кг/м³, поскольку материал с более высокой степенью расширения практически невозможно равномерно смешать с порошкообразным связующим СФП. Распределение частиц ТРГ по раз-

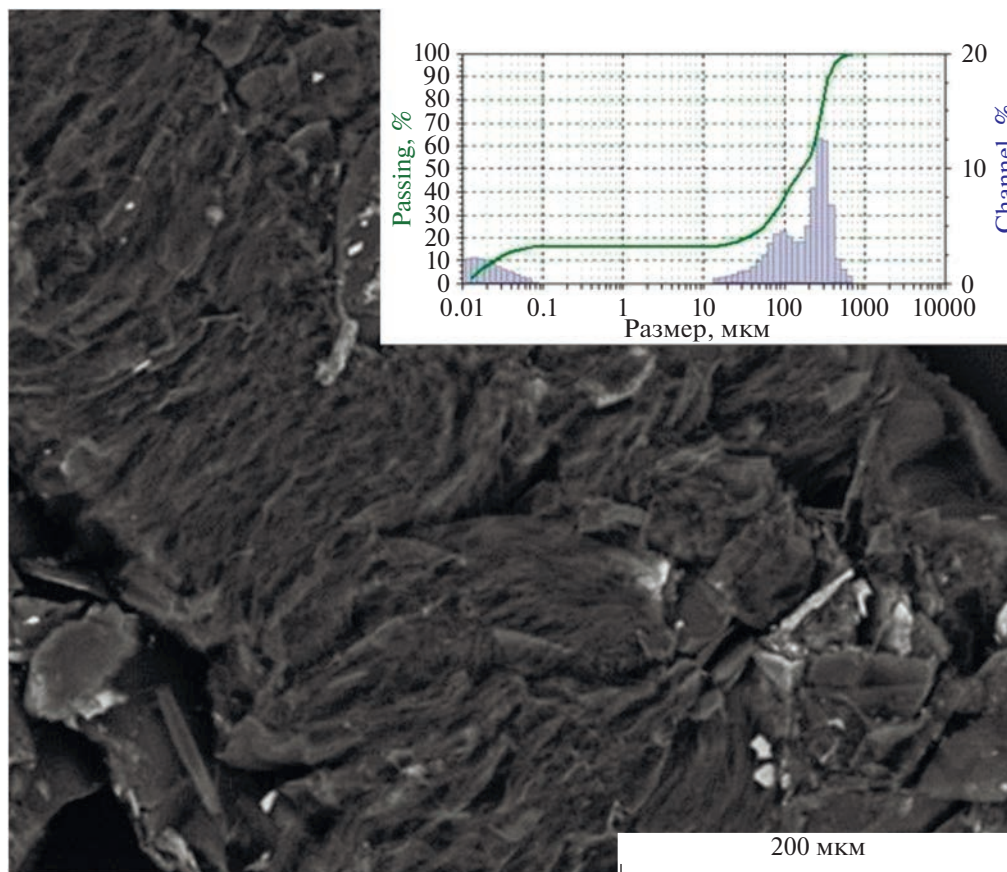


Рис. 1. СЭМ-изображение частицы ТРГ; вставка — распределение частиц ТРГ по размерам.

мерам, полученное с помощью лазерного анализатора размера частиц, представлено полимодальной моделью: 57% составляют частицы с эквивалентным диаметром 277 мкм, 27% частиц приходится на частицы около 72 мкм и 16% составляют мелкие частицы диаметром 20 нм (рис. 1).

Согласно данным синхронного термического анализа, деструкция связующего в композите СФП/ТРГ начинается при 120°C, тогда как деструкция чистой ФФС происходит при температуре выше 216°C [25]. По-видимому, кислая природа ТРГ катализирует этот процесс. Однако учитывая условия эксплуатации низкотемпературных ТЭ (60–80°C), это снижение термостабильности ФФС не будет оказывать серьезного влияния на эксплуатационные характеристики БП.

Особенностью композиционных графитонаполненных материалов является зависимость проводимости от объемной доли наполнителя. Согласно теории перколяции, для создания устойчивой проводящей сети необходимо более 60 об. % наполнителя [11]. Слоистая структура ТРГ с частицами анизотропной формы может обеспечить построение проводящего кластера

при более низких содержаниях последнего. Поэтому были получены композиты с содержанием ТРГ, начиная с 30 до 65 об. %. Однако при содержании ТРГ ниже 35 об. % проводящий кластер не формировался, о чем свидетельствовали очень высокие значения сопротивления материалов. Поэтому для исследований были отобраны композиты с содержанием ТРГ начиная с 36 об. %.

С ростом содержания ТРГ проводимость композитов закономерно возрастает и уже при содержании ТРГ выше 46% соответствует требованиям DOE [4], а при увеличении до 57% для композитов серии I превышает их практически вдвое и составляет 195.8 См см⁻¹ (табл. 1). Важным показателем является межфазное контактное сопротивление БП, которое, благодаря множественным контактам на границах раздела БП–ГДС, вносит большой вклад в общее сопротивление батареи ТЭ. В интервале концентраций ТРГ 46–56% для материалов серии I оно составляет 2.3 ± 0.2 мОм см², что также соответствует требованиям DOE (табл. 1). Композиты серии II характеризуются более низкой электропроводностью (менее 100 См см⁻¹) и

Таблица 1. Физико-механические и электрохимические характеристики композитов СФП/ТРГ

Композит	Содержание ТРГ		Прочность, МПа		Удельная проводимость, См см ⁻¹	Межфазное контактное сопротивление, мОм см ²	Ток коррозии, мкА/см ²
	мас. %	об. %	разрыв	изгиб			
I-1	50	36	30.1	36.5	7.3	24.2	0.44
I-2	60	46	29.4	34.7	94.2	2.5	0.63
I-3	70	57	27.3	33.8	195.8	2.1	0.89
II-1	50	36	31.2	37.8	7.6	30.5	0.40
II-2	60	46	30.4	37.0	67.1	11.6	0.59
II-3	70	57	28.1	35.5	93.4	6.7	0.81
DOE*	—	—	>25	—	>100	<10	<1

* Министерством энергетики США (DOE) был предложен ряд ключевых показателей эффективности, которым должны соответствовать биполярные пластины для ТЭ [24].

более высоким межфазным контактным сопротивлением.

Прочностные свойства материалов БП - прочность на сжатие и прочность на изгиб — были исследованы согласно гостированным методикам [20, 21]. С ростом содержания наполнителя прочность материалов снижается вне зависимости от способа смешивания компонентов, однако прочность материалов, полученных “мокрым” способом, выше. По-видимому, это обусловлено улучшением смачивания ТРГ раствором связующего в изопропанолу и, как следствие, более высокой адгезией связующего к поверхности ТРГ. Следует отметить, что даже при максимальном содержании ТРГ прочностные свойства полученных материалов вполне удовлетворяют требования [24] (табл. 1). Проводимость и межфазное контактное сопротивление материалов, полученных “мокрым” способом, незначительно уступают аналогичным характеристикам материалов, полученных “сухим” смешением компонентов, что отражается в более низком значении тока коррозии. И даже при максимальном содержании наполнителя удельная проводимость композитов серии II не достигает 100 мОм/см². По-видимому, агрегация ламелей ТРГ в суспензии ухудшает условия формирования проводящего кластера. Все материалы СФП/ТРГ имели низкое водопоглощение 1–1.5%, что косвенно характеризует низкую пористость материала.

Электрохимические испытания композитных материалов включали измерение ЦВА в интервале потенциалов –0.1...0.6 В, измерение стацио-

нарных поляризационных кривых в соответствующих диапазонах и моделирование катодной и анодной среды в условиях потенциостатической поляризации. На рис. 2 представлены ЦВА композиционных материалов СФП/ТРГ серии I, измеренные при разной скорости циклирования от 1 до 500 мВ/с. Следует отметить, что электрохимическое поведение композитов с объемной долей ТРГ 46 и 57 об. % практически идентично (рис. 2б, 2в), тогда как при содержании ТРГ 36 об. % в композите перколяционный кластер не формируется и не обеспечивается достаточная проводимость, что выражается в существенно более низких значениях тока (рис. 2а).

Для определения тока коррозии композитных материалов поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах (диаграмма Эванса) (рис. 3). Рассчитанные значения токов коррозии для различных материалов не превышают 1 мкА/см² (табл. 1). Однако наиболее низкое значение, полученное для I-1 и II-1, содержащих 36 об. % наполнителя, по-видимому, обусловлено низкой проводимостью материала.

Для установления возможности эксплуатации полученных композитных материалов в условиях работы ТЭ были проведены хроноамперометрические измерения при потенциостатической поляризации в течение 24 ч в условиях, моделирующих условия катодной и анодной среды ТЭ. Так, при моделировании катодной среды электрод поляризовался при $E = 0.6$ В при постоянном продувании воздухом. Величина плотности тока через 24 ч не превышала 0.05 мА/см² (рис. 4а). При мо-

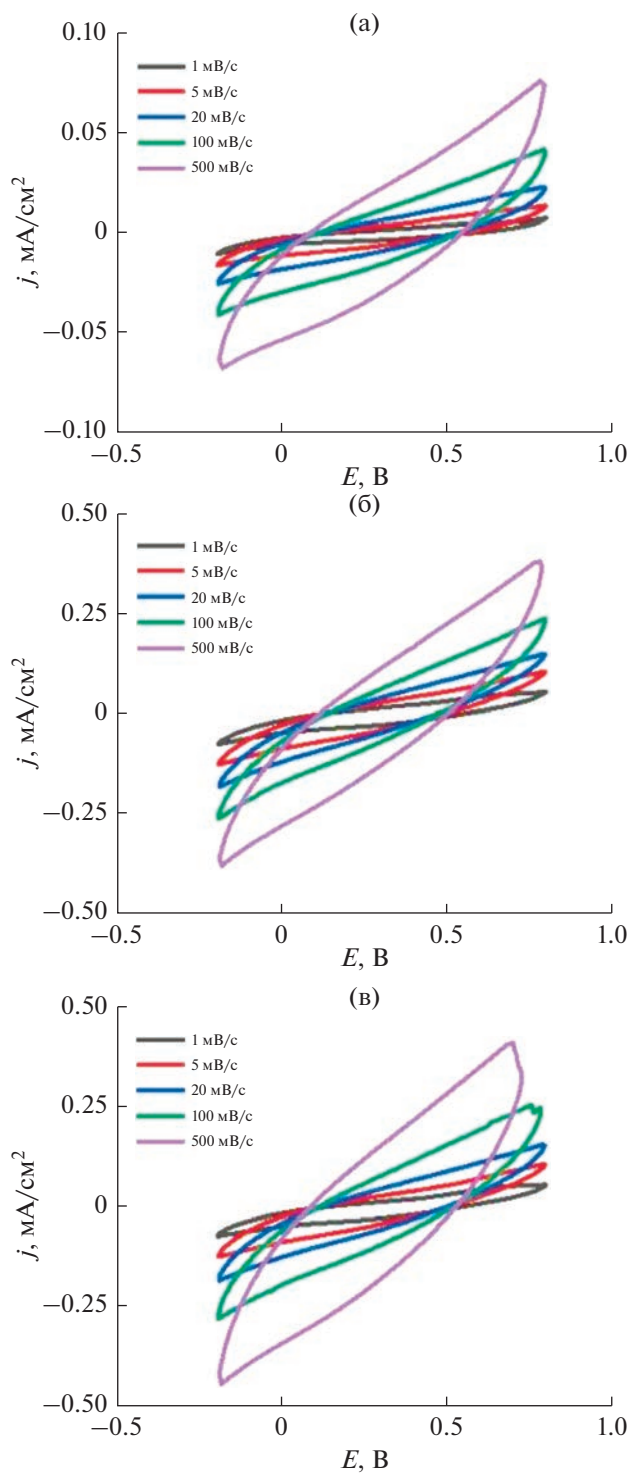


Рис. 2. ЦВА композитных материалов серии I с объемной долей наполнителя: а – 36; б – 46; в – 57%.

делировании анодной среды плотность тока при $E = -0.1$ В (24 ч в среде водорода) не превышал -0.015 mA/cm^2 (рис. 4б). С ростом содержания наполнителя как в условиях анодной, так и катод-

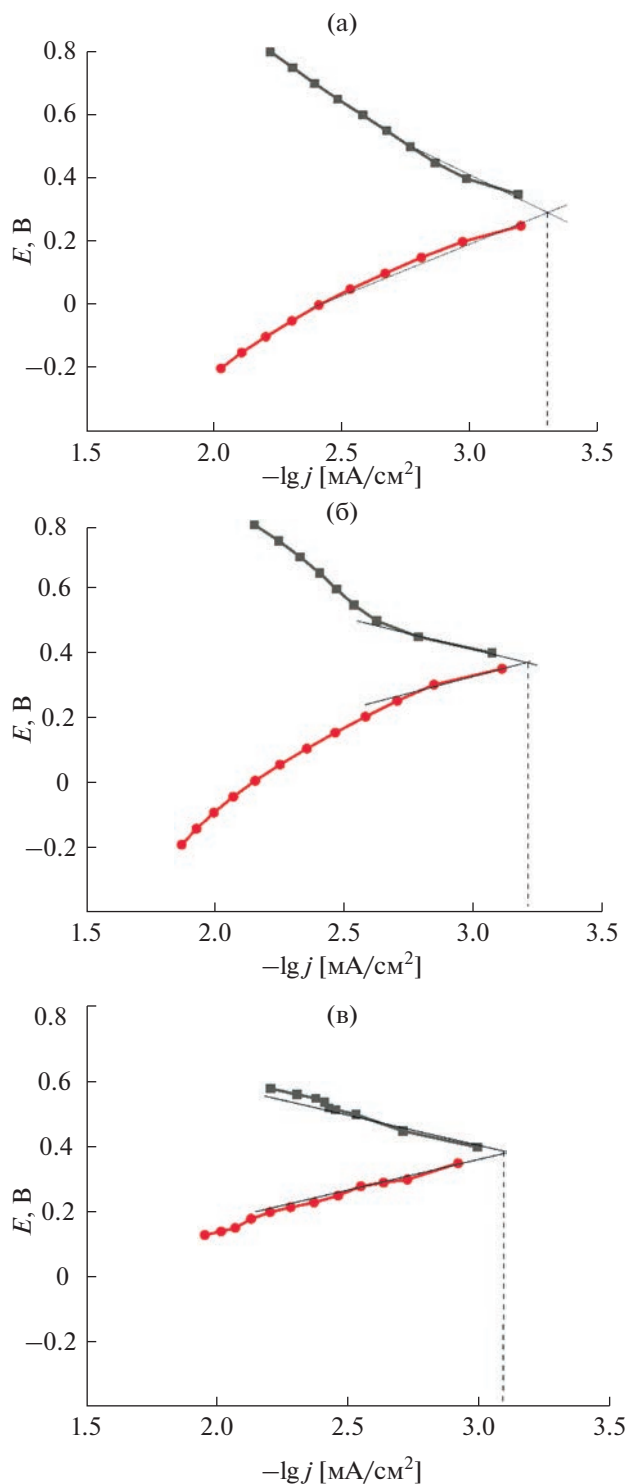


Рис. 3. Диаграмма Эванса для композитных материалов серии I с объемной долей наполнителя: а – 36; б – 46; в – 57%.

ной поляризации стационарные токи линейно возрастают (врезки в рис. 4). Такое поведение композиционных материалов объясняется частичной коррозией частиц углеродного наполни-

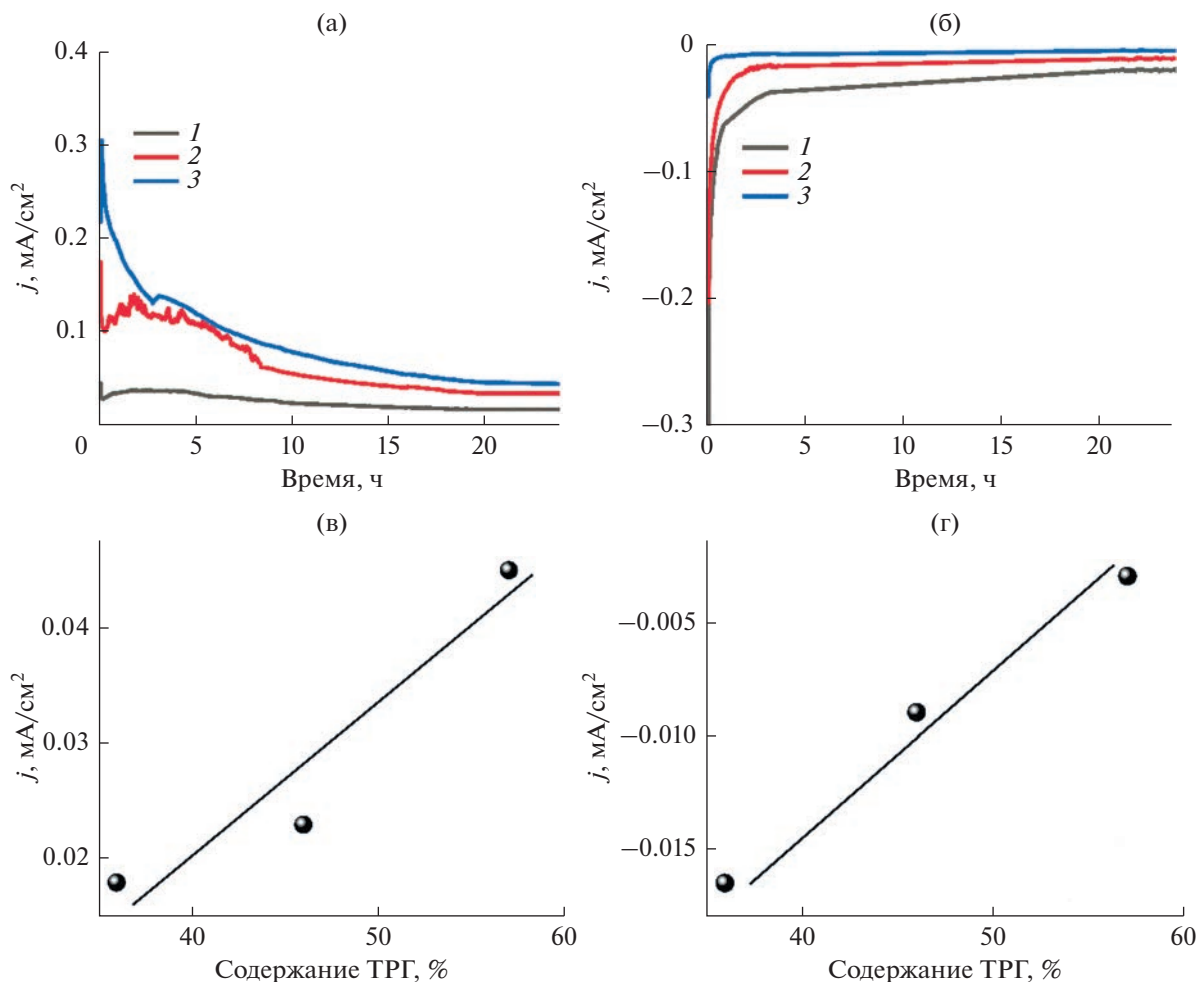


Рис. 4. Хроноамперометрия (а, б) и зависимости плотности тока от объемной доли графита при поляризации в течение 24 ч (в, г) композитных материалов серии I при моделировании (а, в) катодной ($E = 0.6$ В) и (б, г) анодной ($E = -0.1$ В) среды ТЭ.

теля и набуханием/растворением полимерной матрицы [25, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы на основе терморективного связующего фенольного порошкообразного СФП и терморасширенного графита. Показано, что электрохимические и физико-механические свойства композитов зависят от способа введения наполнителя ТРГ в состав композита. Предварительное растворение связующего в органическом растворителе с последующим суспензированием ТРГ в смеси хотя несколько упрощает процесс смешения и повышает механическую прочность материалов, однако не позволяет достичь их хорошей электропроводности. Материалы, полученные смешением сухих ТРГ и связующего, характеризуются высокими

электропроводностью и прочностными свойствами, низким межфазным контактным сопротивлением и током коррозии, не превышающим 1 мкА/см². По всем исследованным показателям полученные материалы с содержанием проводящего наполнителя ТРГ 45–55 об. % соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам БП, которые позволят обеспечить высокую эффективность преобразования энергии в ТПТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова в рамках реализации Стратегического проекта “Системы водородной энергетики” программы ПРИОРИТЕТ-2030.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sharma, P. and Pandey, O.P., Proton exchange membrane fuel cells: fundamentals, advanced technologies, and practical applications. In *PEM Fuel Cells, Elsevier*, 2022, p. 1–24.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823708-3.00006-7>
- Bazhenov, S., Dobrovolsky, Y., Maximov, A., and Zh-daneev, O.V., Key challenges for the development of the hydrogen industry in the Russian Federation, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022, vol. 54, p. 102867.
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102867>
- Younas, T., Bipolar plates for the permeable exchange membrane: carbon nanotubes as an alternative, In *PEM Fuel Cells, Elsevier*, 2022, p. 71–89.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823708-3.00006-7>
- Tang, A., Crisci, L., Bonville, L., and Jankovic, J., An overview of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *J. Renewable and Sustainable Energy*, 2021, vol. 13(2), p. 022701.
<https://doi.org/10.1063/5.0031447>
- Porstmann, S., Tannemacher, T., and Drossel, W.-G., A comprehensive comparison of state-of-the-art manufacturing methods for fuel cell bipolar plates including anticipated future industry trends, *J. Manufacturing Proc.*, 2020, vol. 60, p. 366.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.10.041>
- Stein, T. and Ein-Eli, Y., Challenges and Perspectives of Metal-Based Proton Exchange Membrane's Bipolar Plates: Exploring Durability and Longevity, *Energy Technol.*, 2020, vol. 8, p. 2000007.
<https://doi.org/10.1002/ente.202000007>
- Wang, H. and Turner, J.A., Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates, *Fuel Cells*, 2010, vol. 10, p. 510.
<https://doi.org/10.1002/fuce.200900187>
- Li, Y., Jia, X., Zhang, W., Fang, C., Wang, X., Qin, F., Yamaura, S., and Yokoyama, Y., Effects of Alloying Elements on the Thermal Stability and Corrosion Resistance of an Fe-based Metallic Glass with Low Glass Transition Temperature, *Metall. Mater. Trans. A.*, 2013, vol. 45, p. 2393.
<https://doi.org/10.1007/s11661-013-2071-6>
- Ji, S., Hwang, Y.S., Park, T., Lee, Y.H., Paek, J.Y., Chang, I., Lee, M.H., and Cha, S.W., Graphite foil based assembled bipolar plates for polymer electrolyte fuel cells: material, structure, and performance, *Int. J. Precis. Eng. Man.*, 2012, vol. 13, p. 2183.
<https://doi.org/10.1007/s12541-012-0289-7>
- Fan, R., Peng, Y., Tian, H., Zheng, J., Ming, P., and Zhang, C., Graphite-filled composite bipolar plates for fuel cells: material, structure, and performance, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, vol. 37(9), p. 2009095.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202009095>
- Badrul, F., Halim, K.A., Salleh, M.M., Omar, M.F., Osman, A.F., and Zakaria, M.S., Modeling electrical conductivity and tensile properties of conductive polymer composites (CPCs) based on percolation threshold theory—A short review, *In AIP Conf. Proc.*, 2021, July, vol. 2347, no. 1, p. 020240. AIP Publishing LLC.
<https://doi.org/10.1063/5.0052346>
- Chen, H., Liu, H.B., Xia, X.H., Yang, L., and He, Y.D., Preparation and properties of graphite/phenolic resin composite bipolar plate, *Acta Mater. Compos. Sin.*, 2015, vol. 32, p. 744.
<https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.201503.008>
- Suherman, H., Sulong, A. B., and Sahari, J., Effect of the compression molding parameters on the in-plane and through-plane conductivity of carbon nanotubes/graphite/epoxy nanocomposites as bipolar plate material for a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Ceram. Intern.*, 2013, vol. 39, p. 1277.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.059>
- Kim, M., Lim, J.W., and Lee, D.G., Electrical contact resistance between anode and cathode bipolar plates with respect to surface conditions, *Compos. Struct.*, 2018, vol. 189, p. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.01.067>
- Yao, K., Adams, D. L., Hao, A., Zheng, J.P., and Liang, R., Highly Conductive, Strong, Thin and Lightweight Graphite-Phenolic Resin Composite for Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ECS Trans.*, 2017, vol. 77, p. 1303.
<https://doi.org/10.1149/07711.1303ecst>
- Stübler, N., Meiners, D., Ziegmann, G., and Hickmann, T., Investigation of the properties of polymer composite bipolar plates in fuel cells, *J. Plastics Technology*, 2014, vol. 10(3), p. 68.
- Diaz, J., Rigail-Cedeño, A., Barzola-Monteses, J., and Espinoza-Andaluz, M., A pre-feasibility experimental study of using surface-enhanced flake graphite to build up PEFC bipolar plates, *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, p. 1502.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.358>
- Antunes, R.A., Oliveira, M.C.L.D., Ett, G., and Ett, V., Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 2945.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.041>
- Фиалков, А.С. Углерод, межслойные соединения и композиты на его основе, М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с. [Fialkov, A.S. Carbon, interlayer compounds and composites based on it (in Russian), Moscow: Aspect Press, 1997. 718 p.]
- ГОСТ Р 56810—2015. Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов, М.: Стандартинформ, 2016, 20 с. [GOST R 56810—2015. Polymer composites. Bending test method for flat specimens (in Russian), Moscow: Standartinform, 2016, 20 p.]
- ГОСТ Р 56785—2015 Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов, М.: Стандартинформ, 2016, 16 с. [GOST R 56785—2015 Polymer composites. Tensile testing method for flat specimens (in Russian), Moscow: Standartinform, 2016, 16 p.]

22. ГОСТ Р 56652–2015. Композиты полимерные. Методы определения водопоглощения материалов внутреннего слоя “сэндвич”-конструкций, М.: Стандартиформ, 2016, 15 с. [GOST R 56652-2015. *Polymer composites. Methods for determining the water absorption of the materials of the inner layer of “sandwich” structures* (in Russian), Moscow: Standartinform, 2016, 15 p.]
23. Davies, D. P., et al., Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, vol. 30, no. 1, p. 101.
<https://doi.org/10.1023/A:1003831406406>
24. Fuel Cell Technical Team Roadmap, https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/11/f46/FCTT_Roadmap_Nov_2017_FINAL.pdf.
25. Chen, Z., Chen, Y., and Liu, H., Pyrolysis of phenolic resin by TG-MS and FTIR analysis, *Adv. Mater. Res.*, 2013, vol. 631–632, p. 104.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.631-632.104>
26. Wlodarczyk, R., Carbon-based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells – A review, *Functional Mater. Lett.*, 2019, vol. 12, no. 02, p. 1930001.
<https://doi.org/10.1142/S1793604719300019>

УДК 541.145+541.138;544.6:544.52

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ФОТОКАТАЛИЗА¹

© 2023 г. А. А. Ульянкина^а, *, А. Д. Царенко^а, Т. А. Молодцова^а, Л. Н. Фесенко^а, Н. В. Смирнова^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

*e-mail: anya-barbashova@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Исследовано электрохимическое поведение вольфрама в хлоридных электролитах различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) под действием переменного импульсного тока. Показано решающее влияние природы электролита на фазовый состав образующихся дисперсных продуктов. Использование NH_4Cl обеспечивает формирование чистого кристаллического WO_3 с размером частиц 30–35 нм. Исследована фотоэлектрохимическая активность синтезированного WO_3 в среде серной кислоты под действием симулированного солнечного излучения. Добавление глицерина к H_2SO_4 вызывает катодный сдвиг потенциала начала окисления на 0.25 В и увеличение максимальной плотности фототока в 3 раза. Показана возможность использования фотоанода WO_3/FTO в составе проточного фотокаталитического топливного элемента (топливо — глицерин, кислородный Pt/C-катод), характеризующегося отличной стабильностью в кислой среде и мощностью 64.0 мкВт см⁻².

Ключевые слова: WO_3 , электрохимический синтез, переменный импульсный ток, глицерин, фотоэлектрохимическая активность, фотоанод WO_3/FTO , фототопливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857023120150, **EDN:** QBXRWC

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире использование ископаемых видов топлив для удовлетворения потребностей человечества в энергии и химических продуктах вносит значительный вклад в выбросы парниковых газов и загрязняющих веществ в окружающую среду, поэтому большое внимание уделяется разработке “зеленых” технологий, направленных на преодоление энерго-экологического кризиса.

Перспективным возобновляемым источником углерода, который может быть преобразован в устойчивое топливо и химические вещества, является биомасса. На основе биомассы получают значимые биотоплива, в том числе биодизель, на каждые 3 моль которого приходится 1 моль побочного продукта — глицерина. Таким образом, с увеличением масштабов производства биодизельного топлива прогнозируется образование значительного избытка глицерина [1, 2]. С другой стороны, он может быть переработан в ряд прак-

тически ценных продуктов или использован для получения электроэнергии [2–5].

В последние годы активно развиваются новые технологии преобразования энергии органических соединений, представляющих собой отходы различных производств, непосредственно в электрическую энергию [6]. Процесс получения электроэнергии протекает в фотокаталитическом топливном элементе (ФТЭ), в котором разложение субстрата происходит на полупроводниковом аноде в результате окисления фотогенерированными дырками. При этом на катоде протекает реакция электровосстановления кислорода.

Триоксид вольфрама WO_3 широко рассматривается в качестве перспективного материала для фотоиндуцированного катализа, в том числе для изготовления анодов ФТЭ [7]. WO_3 представляет собой полупроводник *n*-типа, обладающий чувствительностью к видимому свету и высокой стабильностью в кислых средах. Поскольку фотокаталитическая реакция протекает с участием активных центров на поверхности катализатора, то ее скорость в значительной степени определяется дисперсностью, составом, микроструктурой и

¹ Публикуется по материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” (ЭХОС-2022), Новочеркасск, Россия, 18–22 октября 2022 г.

морфологией каталитически активных частиц, которые в свою очередь зависят от способа их получения [8]. В связи с этим актуальной становится задача выбора и оптимизации метода синтеза WO_3 .

К наиболее распространенным способам получения нанодисперсных оксидов вольфрама относят жидкофазные подходы “снизу–вверх”, в которых в качестве соединений–предшественников используют водные растворы солей вольфрама, такие как золь–гель [9], сольвотермальный метод [10, 11] и другие. Такие жидкофазные методы зачастую характеризуются многостадийностью и низкой производительностью. К тому же, для получения катализаторов с желаемой структурой требуется применение органических растворителей и поверхностно-активных веществ, что снижает экологичность, усложняет и удорожает процесс, а также может приводить к блокированию активных центров и снижению каталитической активности [12]. Электрохимические методы в последние годы зарекомендовали себя как путь к малоотходному, малотоннажному, высокочистому производству каталитически активных материалов с уникальными свойствами [13]. При этом применение переменноточковой поляризации для создания сильно неравновесных условий в процессах синтеза таких материалов обеспечивает не только эффективное управление их структурно-морфологическими характеристиками без добавления поверхностно-активных веществ, но и создание дефектов, которые могут служить активными центрами для протекания фото- и электрокаталитических реакций [14]. Электрохимический подход к синтезу высокоактивных оксидных фото- и электрокатализаторов с варьируемым составом и морфологией под действием переменного импульсного тока (ПИТ) был ранее использован для окисления ряда металлов, таких как Zn [15], Fe [16] и In [17]. В работе [18] показано, что W активно окисляется с образованием дисперсных продуктов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворах кислот (серной, азотной и щавелевой) под действием ПИТ. Их последующая термообработка обеспечивала формирование фотоактивных наночастиц WO_3 .

В настоящей работе было исследовано электрохимическое поведение вольфрама в хлоридных электролитах различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) под действием ПИТ и определены условия получения фотоактивных нанодисперсных оксидов вольфрама, которые могут быть перспективны в качестве анодных материалов фотокаталитического топливного элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое поведение вольфрама под действием ПИТ исследовали в водных растворах хлоридов различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) с концентрацией 2 М. На вольфрамовые пластины (99.99%), погруженные в раствор электролита, подавали переменный импульсный ток со средней плотностью $3 : 3 \text{ А см}^{-2}$ [18]. Процесс проводили при постоянном перемешивании и водяном охлаждении. Полученные дисперсные продукты промывали, сушили и отжигали при температуре 500°C в течение 3 ч.

Идентификацию фаз и кристаллической структуры материалов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра (CuK_α -излучение ($\lambda = 0.15418 \text{ нм}$)). Для расчета содержания фаз проводили обработку спектров по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD. Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали с использованием раман-спектрометра с длиной волны лазера 532 нм. Морфологические особенности исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения с использованием микроскопа JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ).

Фотоэлектрохимические свойства фотоанода WO_3 изучали с помощью метода линейной вольт-амперометрии и хроноамперометрии в трехэлектродной ячейке (электрод сравнения – Ag/AgCl , относительно которого приведены все потенциалы, вспомогательный электрод – Pt -проволока) в интервале потенциалов от 0 до 1.6 В (отн. Ag/AgCl) со скоростью развертки 10 мВ с^{-1} под действием прерывистого солнечного излучения (ксеноновая лампа, 1000 Вт/м^2) в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 без добавления и с добавлением глицерина различной концентрации (0.1, 2.0, 2.5 М). Фотоанод WO_3/FTO (FTO – fluorine doped tin oxide) готовили путем нанесения суспензии WO_3 в изопропанол на проводящее стекло FTO методом центрифугирования и последующего прокаливания при температуре 500°C в течение 30 мин.

Вольт-амперные (J – E) и мощностные (J – P) характеристики ФТЭ регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата (P-45X, Electrochemical Instruments) в электролите аналогичного состава с использованием WO_3/FTO с геометрической площадью 1 см^2 в качестве фотоанода. Катодом служил Pt/C -катализатор, нанесенный на газодиффузионный слой, представляющий собой углеродную бумагу (Freudenberg H23C8, 4 см^2). Загрузка Pt составила 0.4 мг см^{-2} . Протонпроводящая мембрана Nafion (DuPont) размещалась между анодным и катодным пространством си-

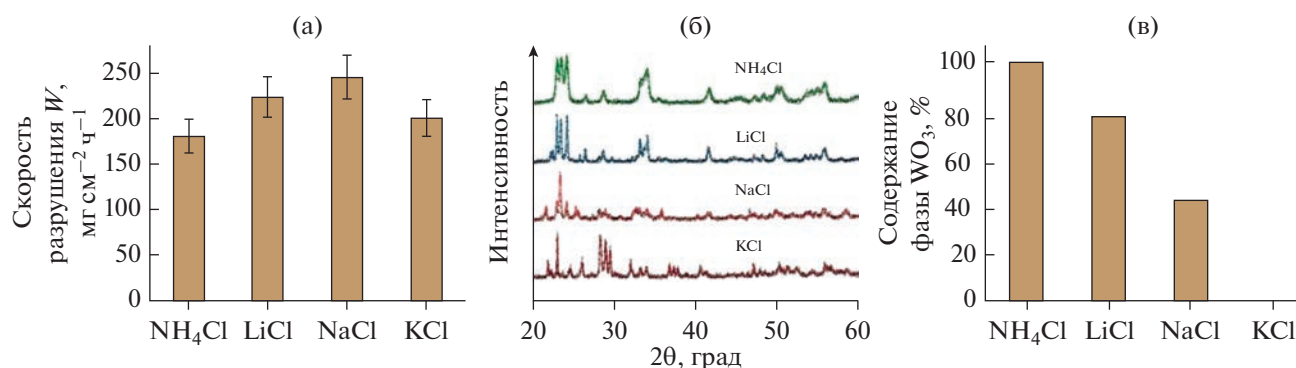


Рис. 1. Скорость разрушения вольфрама (а), дифрактограммы дисперсных продуктов (б) и содержание фазы WO_3 (мас. %) в их составе (в).

стемы. Процесс проводили при постоянном барботировании азотом и кислородом анодного и катодного пространства соответственно, в циркуляционном режиме (скорость циркуляции электролита 30 мл мин^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что окисление вольфрама в водных растворах хлоридов различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) с образованием дисперсных продуктов происходит только под действием симметричного ПИТ со средними плотностями анодного и катодного импульса $j_a : j_c$, превышающими 3 : 3 A cm^{-2} . Скорость разрушения W незначительно зависела от электролита и варьировалась в интервале 180.0–245.0 $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ (рис. 1а). Свежеполученные дисперсные продукты окисления вольфрама характеризовались низкой кристаллическостью, которая возрастала при их термообработке. Дифрактограммы продуктов, термообработанных при 500°C в течение 3 ч, представлены на рис. 1б. В зависимости от используемого электролита, формируются материалы различного фазового состава: $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$ в LiCl ; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + \text{WO}_3$ в NaCl ; $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ в KCl и WO_3 в NH_4Cl . Кристаллическая структура WO_3 представляет собой моноклинную модификацию WO_3 с пространственной группой симметрии $P21/n$ [19]. Для соединений $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, относящихся к общему семейству поливольфраматов щелочных металлов, характерны структуры с вольфрамокислородными октаэдрами WO_6 и различными вариантами их сопряжения при изменении соотношения $\text{WO}_3 : \text{A}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [20–22]. Содержание фазы WO_3 в продуктах электрохимического окисления вольфрама возрастает в ряду электролитов $\text{KCl} \ll \text{NaCl} < \text{LiCl} < \text{NH}_4\text{Cl}$ (рис. 1в).

Таким образом, использование NH_4Cl позволяет получать дисперсный WO_3 без примесей, который в дальнейшем был исследован в качестве анодного материала фотокаталитического топливного элемента.

В спектре комбинационного рассеяния WO_3 , представленном на рис. 2а, преобладают полосы, соответствующие колебательным модам в решетке моноклинного $\gamma\text{-WO}_3$. Полосы при ~ 274 и 329 cm^{-1} относят к деформационным колебаниям, а полосы при ~ 717 и 807 cm^{-1} связаны с валентными колебаниями $\text{O}=\text{W}=\text{O}$ [23]. Результаты, полученные с помощью спектроскопии КР, согласуются с данными РФА. Микроструктура WO_3 была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На микрофотографии (рис. 2б) присутствуют высокодисперсные частицы, характеризующиеся нерегулярной формой и средним размером в интервале 30–35 нм (рис. 2в). По данным ПЭМ высокого разрешения (рис. 2г) величины межплоскостных расстояний 0.36 и 0.31 нм соответствуют плоскостям (200) и (112) в кристалле WO_3 соответственно [24].

Фотоэлектрохимические характеристики WO_3 в качестве фотоанодного материала оценивали методом линейной вольтамперометрии под действием симулированного солнечного излучения в фоновом электролите H_2SO_4 без добавления и с добавлением глицерина в качестве жертвенного реагента. Линейные вольтамперограммы WO_3 представлены на рис. 3а. В темноте (штриховая линия) плотность тока близка к нулю в интервале потенциалов 0.3–1.6 В. Анодный пик в диапазоне 0–0.2 В, площадь которого не меняется в зависимости от условий освещения, связан с внедрением ионов H^+ в структуру WO_3 [25]. Под действием света на WO_3 в H_2SO_4 при потенциале $E_{\text{on}} \sim 0.3 \text{ В}$ начинает генерироваться анодный фототок, достигающий величины $J_{\text{max}} \sim 0.18 \text{ mA cm}^{-2}$. При до-

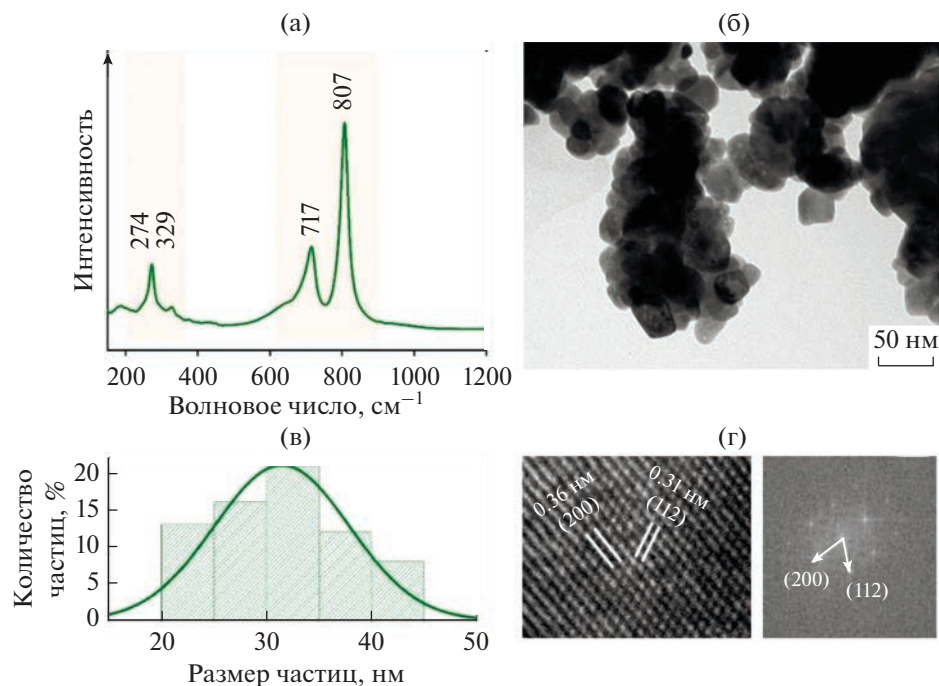


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния (а), ПЭМ-фотография (б), распределение частиц по размерам (в) и ПЭМ-фотография высокого разрешения (г) WO_3 , полученного в растворе NH_4Cl .

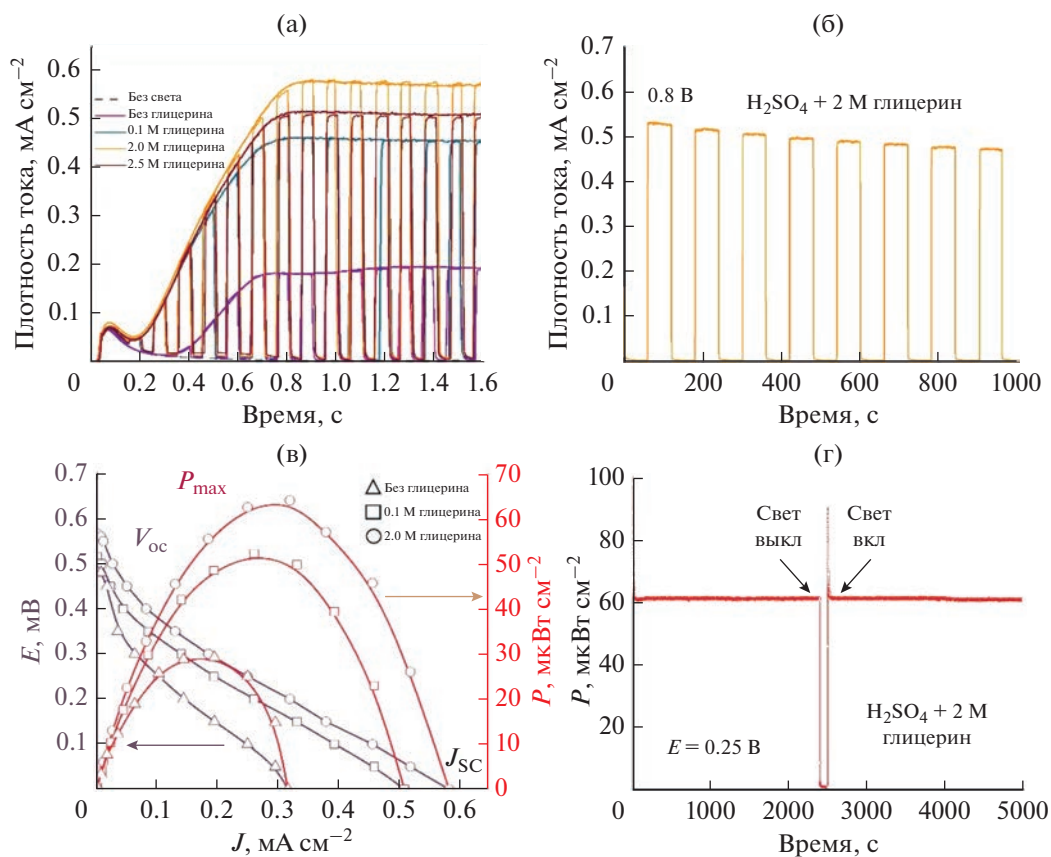


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы (а), транзист фототока (б), кривые зависимости тока от напряжения и тока от мощности (в) и стабильность фотоанода WO_3 в ФТЭ.

Таблица 1. Характеристики электрохимически синтезированного WO_3 в составе проточного ФТЭ

Электролит	E_{oc} , В	P_{max} , мкВт см $^{-2}$	J_{sc} , мА см $^{-2}$	FF
0.5 М H_2SO_4	0.48	29.3	0.32	0.193
0.5 М H_2SO_4 + + 0.1 М глицерин	0.52	52.2	0.51	0.197
0.5 М H_2SO_4 + + 2.0 М глицерин	0.57	64.0	0.58	0.194

бавлении глицерина (0.1 М) к фоновому электролиту наблюдается катодный сдвиг потенциала $E_{\text{он}}$ до ~ 0.05 В и увеличение J_{max} в 2.5 раза до ~ 0.46 мА см $^{-2}$. Увеличение фототока связано с протеканием процесса окисления глицерина фотогенерированными дырками, что предотвращает рекомбинацию электронно-дырочных пар [26, 27].

При добавлении глицерина большей концентрации (2.0 М) ток возрастает до ~ 0.56 мА см $^{-2}$ (в 3 раза выше, чем в H_2SO_4) за счет увеличения количества реагента вблизи поверхности электрода WO_3 и, как следствие, скорости фотоиндуцируемой реакции его окисления [3]. Дальнейшее увеличение концентрации глицерина до 2.5 М приводит к уменьшению плотности фототока, что вероятно связано с ухудшением массопереноса в системе в связи с более высокой вязкостью раствора глицерина [3]. Таким образом, при введении глицерина наблюдается положительный эффект, обеспечивающий повышение характеристик и снижение энергопотребления фотоэлектрохимической (ФЭХ) ячейки. При этом транзистент фототока при 0.8 В свидетельствует о достаточной стабильности работы фотоанода в составе трехэлектродной ФЭХ-ячейки (рис. 3б).

Проточный фотокаталитический топливный элемент рассматривают в качестве перспективного устройства для получения электроэнергии из сточных вод или биомассы в непрерывном процессе [28]. Зависимости ток–напряжение (J – E) и ток–мощность (J – P), характеризующие эффективность работы фотоанода WO_3 в составе проточного ФТЭ, показаны на рис. 3в, а соответствующие значения напряжения разомкнутой цепи E_{oc} , максимальной мощности P_{max} , тока короткозамкнутой цепи J_{sc} и фактора заполнения топливного элемента FF приведены в табл. 1.

Максимальные значения E_{oc} 0.57 В, P_{max} 64.0 мкВт см $^{-2}$ и J_{sc} 0.58 мА см $^{-2}$ были достигнуты при использовании электролита состава 0.5 М H_2SO_4 + 2.0 М глицерин. Коэффициент заполнения FF топливного элемента, напрямую характе-

ризующий эффективность его работы [29], составил 0.194. WO_3 демонстрирует отличную стабильность в течение 5000 с в составе ФТЭ, что может быть связано с проточным режимом его работы (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вольфрам окисляется в водных растворах хлоридов различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) со скоростью в интервале 180.0–245.0 мг см $^{-2}$ ч $^{-1}$ с образованием дисперсных продуктов под действием симметричного переменного импульсного тока со средними плотностями анодного и катодного импульса ($j_a : j_c$) 3 : 3 А см $^{-2}$. Природа электролита оказывает решающее влияние на фазовый состав полученных материалов. В водных растворах LiCl, NaCl, KCl и NH_4Cl формируются продукты следующего состава: $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + \text{WO}_3$; $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ и WO_3 соответственно. Содержание фазы WO_3 возрастает в ряду электролитов KCl, NaCl, LiCl, NH_4Cl . Дисперсный продукт электрохимического окисления вольфрама в хлориде аммония характеризуется кристаллической структурой WO_3 в моноклинной модификации со средним размером частиц 30–35 нм. WO_3 проявляет фотоэлектрохимическую активность в растворе H_2SO_4 под действием симулированного солнечного света ($E_{\text{он}} \sim 0.3$ В и $J_{\text{max}} \sim 0.18$ мА см $^{-2}$). Добавление глицерина (2.0 М) вызывает катодный сдвиг потенциала $E_{\text{он}}$ на 0.25 В и увеличение J_{max} в 3 раза, до ~ 0.56 мА см $^{-2}$. Максимальные значения E_{oc} , P_{max} и J_{sc} для WO_3 в составе фотокаталитического топливного элемента при использовании глицерина в качестве топлива составили 0.57 В, 64.0 мкВт см $^{-2}$ и 0.58 мА см $^{-2}$ соответственно.

Таким образом, электрохимический подход с использованием переменного импульсного тока может быть применен для получения наноразмерных частиц оксида вольфрама, перспективных в качестве анодного материала, стабильного в кислой среде, для фотоэлектрохимического окисления глицерина в фотокаталитическом топливном элементе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00079, <https://rscf.ru/project/21-79-00079/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pothu, R., Mamede, N., Boddula, R., Mitta, H., Perugopu, V., and Al-Qahtani, N., Sustainable conversion of biodiesel-waste glycerol to acrolein over Pd-modified mesoporous catalysts, *Mater. Sci. for Energy Technol.*, 2023, vol. 6, p. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.12.012>
- Kozlova, E.A., Kurenkova, A.Y., Gerasimov, E.Y., Gromov, N.V., Medvedeva, T.B., Saraev, A.A., and Kaichev, V.V., Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuO_x/TiO₂ photocatalysts under UV light, *Mater. Lett.*, 2021, vol. 283, p. 128901.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128901>
- Huang, L.-W., Vo, T.-G., and Chiang, C.-Y., Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO₄ photoelectrochemical cell, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 322, p. 134725.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134725>
- Tremouli, A., Vlassis, T., Antonopoulou, G., and Liberatos, G., Anaerobic Degradation of Pure Glycerol for Electricity Generation using a MFC: The Effect of Substrate Concentration, *Waste and Biomass Valorization*, 2016, vol. 7 (6), p. 1339.
<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9498-0>
- Nascimento, L.L., Marinho, J.Z., dos Santos, A.L.R., de Faria, A.M., Souza, R.A.C., Wang, C., and Patrocinio, A.O.T., Photoelectrochemical reforming of glycerol by Bi₂WO₆ photoanodes: Role of the electrolyte pH on the H₂ evolution efficiency and product selectivity, *Appl. Catal. A: General*, 2022, vol. 646, p. 118867.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118867>
- Sui, M., Dong, Y., Bai, W., Ambuchi, J.J., and You, H., In-situ utilization of generated electricity in a photocatalytic fuel cell to enhance pollutant degradation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 2017, vol. 343, p. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.017>
- Ye, F., Wang, T., Quan, X., Yu, H., and Chen, S., Constructing efficient WO₃-FPC system for photoelectrochemical H₂O₂ production and organic pollutants degradation, *Chem. Engineering J.*, 2020, vol. 389, p. 123427.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123427>
- Shandilya, P., Sambyal, S., Sharma, R., Mandyal, P., and Fang, B., Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO₃ based photocatalysts, *J. Hazardous Mater.*, 2022, vol. 428, p. 128218.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128218>
- Abbaspour, M., Aliannezhadi, M., and Tehrani, F.S., Effect of solution pH on as-synthesized and calcined WO₃ nanoparticles synthesized using sol-gel method, *Optical Mater.*, 2021, vol. 121, p. 111552.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111552>
- Karthikeyan, S., Selvapandiyan, M., Sasikumar, P., Parthibavaraman, M., Nithiyanantham, S., and Srisuvetha, V.T., Investigation on the properties of vanadium doping WO₃ nanostructures by hydrothermal method, *Mater. Sci. for Energy Technol.*, 2022, vol. 5, p. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.10.002>
- Бхагьяшри, Б., Таваде, А.К., Камбл, П., Падави, М.Н., Шарма, К.К.К., Аджалкар, Б.Д., Тайаде, Ш.Н. Гидротермальный синтез WO₃ для электрохимического окисления парацетамола: микроструктурированный датчик парацетамола. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 844.
<https://doi.org/10.31857/S0424857020050047>
- Kromer, M.L., Monzó, J., Lawrence, M.J., Kolodziej, A., Gossage, Z.T., Simpson, B.H., Morandi, S., Yanson, A., Rodríguez-López, J., and Rodríguez, P., High-Throughput Preparation of Metal Oxide Nanocrystals by Cathodic Corrosion and Their Use as Active Photocatalysts, *Langmuir*, 2017, vol. 33 (46), p. 13295.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02465>
- Gao, D., Li, H., Wei, P., Wang, Y., Wang, G., and Bao, X., Electrochemical synthesis of catalytic materials for energy catalysis, *Chinese J. Catalysis*, 2022, vol. 43 (4), p. 1001.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63940-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63940-2)
- Lawrence, M.J., Kolodziej, A., and Rodriguez, P., Controllable synthesis of nanostructured metal oxide and oxyhydroxide materials via electrochemical methods, *Current Opinion in Electrochem.*, 2018, vol. 10, p. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.014>
- Ulyankina, A., Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Leontyev, I., Zhigunov, D., Konstantinova, E., Lastovina, T., Tolasz, J., Henych, J., Licciardello, N., Cuniberti, G., and Smirnova, N., Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis, *J. Water Process Engineering*, 2021, vol. 40, p. 101809.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>
- Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kubrin, S., Saraev, A., Ulyankina, A., and Smirnova, N., One-step access to bifunctional γ-Fe₂O₃/δ-FeOOH electrocatalyst for oxygen reduction reaction and acetaminophen sensing, *J. Taiwan Institute of Chem. Engineers*, 2022, vol. 140, p. 104569.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104569>
- Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kolesnikov, E., Leontyev, I., Kaichev, V., Zhigunov, D., Faddeev, N., Kuriganova, A., and Smirnova, N., Fabrication of nano-In₂O₃ phase junction by pulse alternating current synthesis for enhanced photoelectrochemical performance: Unravelling the role of synthetic conditions, *Ceram. Intern.*, 2023, vol. 49 (7), p. 10986.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.293>
- Tsarenko, A., Gorshenkov, M., Yatsenko, A., Zhigunov, D., Butova, V., Kaichev, V., and Ulyankina, A., Electrochemical Synthesis-Dependent Photoelectrochemical Properties of Tungsten Oxide Powders, *ChemEngineering*, 2022, vol. 6 (2), p. 31.
- Bourdin, M., Gaudon, M., Weill, F., Duttine, M., Gayot, M., Messaddeq, Y., and Cardinal, T., Nanoparticles (NPs) of WO_(3-x) Compounds by Polyol Route with Enhanced Photochromic Properties, *Nanomaterials (Basel)*, 2019, vol. 9 (11).
<https://doi.org/10.3390/nano9111555>
- Xu, J., Xu, X., Yi, H., Lv, Y., Xu, N., He, L., Chen, J., Kuang, X., and Huang, K., Electrical Properties, Defect Structures, and Ionic Conducting Mechanisms in Alkali Tungstate Li₂W₂O₇, *Inorganic Chem.*, 2021, vol. 60 (12), p. 8631.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00609>

21. Akihiko, K. and Hideki, K., Photocatalytic Activities of $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ with Layered Structure, *Chem. Lett.*, 1997, vol. 26 (5), p. 421.
<https://doi.org/10.1246/cl.1997.421>
22. Lee, S., Teshima, K., Fujisawa, M., Fujii, S., Endo, M., and Oishi, S., Fabrication of highly ordered, macroporous $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ arrays by spray pyrolysis using polystyrene colloidal crystals as templates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11 (19), p. 3628.
<https://doi.org/10.1039/B821209K>
23. Kumar, P., Singh, M., and Reddy, G.B., Core–Shell WO_3 – WS_2 Nanostructured Thin Films via Plasma Assisted Sublimation and Sulfurization, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, vol. 2 (3), p. 1691.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00136>
24. Hu, Z., Zhang, H., Zhang, L., Cheng, C., and Man, J., Rapid and highly sensitive detection of formaldehyde at room temperature using rGO/ WO_3 nanocomposite, *Appl. Phys. A*, 2023, vol. 129 (2), p. 89.
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-06375-2>
25. Ng, C., Ng, Y.H., Iwase, A., and Amal, R., Influence of Annealing Temperature of WO_3 in Photoelectrochemical Conversion and Energy Storage for Water Splitting, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2013, vol. 5 (11), p. 5269.
<https://doi.org/10.1021/am401112q>
26. Kalamaras, E. and Lianos, P., Current Doubling effect revisited: Current multiplication in a PhotoFuelCell, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 751, p. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.029>
27. Ibadurrohman, M. and Hellgardt, K., Photoelectrochemical performance of graphene-modified TiO_2 photoanodes in the presence of glycerol as a hole scavenger, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39 (32), p. 18204.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.142>
28. Lui, G., Jiang, G., Fowler, M., Yu, A., and Chen, Z., A high performance wastewater-fed flow-photocatalytic fuel cell, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.091>
29. Pan, D., Xiao, S., Chen, X., Li, R., Cao, Y., Zhang, D., Pu, S., Li, Z., Li, G., and Li, H., Efficient Photocatalytic Fuel Cell via Simultaneous Visible-Photoelectrocatalytic Degradation and Electricity Generation on a Porous Coral-like WO_3/W Photoelectrode, *Environmental Sci. & Technol.*, 2019, vol. 53 (7), p. 3697.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05685>

УДК 544.653.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtCo/C-КАТАЛИЗАТОРА

© 2023 г. А. К. Невельская^{а, б, *}, С. В. Беленов^{а, **}, Н. В. Топорков^а, А. Ю. Никулин^{а, б}

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

^бФедеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН),
Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: alina_nevelskaya@mail.ru

**e-mail: serg1986chem@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

PtCo/C-электрокатализатор, полученный методом одновременного восстановления прекурсоров металлов с использованием боргидрида натрия, был обработан при температуре 350°C в атмосфере аргона в течение 1 ч. Результаты рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии указывают на увеличение среднего размера кристаллитов и образование агломератов наночастиц после термической обработки. Сдвиг максимумов отражений Pt после обработки говорит о возможной сегрегации металлических компонентов в ходе нагревания образца. Показано увеличение активности катализатора после термической обработки — как массовой (в расчете на массу платины), так и удельной (в расчете на площадь поверхности платины). Остаточная активность образца после термообработки, по результатам стресс-теста, в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В показала более высокое значение, чем материала в состоянии “как получено”.

Ключевые слова: электрокатализатор, биметаллические наночастицы, термическая обработка, реакция электровосстановления кислорода, стабильность

DOI: 10.31857/S0424857023120083, **EDN:** QBNHCS

ВВЕДЕНИЕ

Важной частью топливного элемента являются катализаторы на основе платины [1–4]. Большое распространение получают различные биметаллические катализаторы, содержащие помимо Pt такие металлы, как Cu, Co, Ni, Cr, Fe и т.д. [5–7]. Такие катализаторы характеризуются более низкой стоимостью, при этом обладая большей активностью и стабильностью по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Среди всех используемых *d*-металлов в подобных системах важное место занимает Co. Как правило, PtCo/C-катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью [8–15]. Так, например, в работе [15] изученные PtCo/C-катализаторы проявляют большую как начальную, так и остаточную активность после теста на стабильность по сравнению с коммерческим Pt/C-катализатором. Также Pt₃Co/C-катализатор уже используется в автомобиле Toyota Mirai [16]. Более высокая активность PtCo/C-катализаторов по сравнению с моноплатиновыми объясняется рядом причин. Так, например, авторы [17, 18] считают, что повышение каталитической актив-

ности сплавов платины в реакции электровосстановления кислорода (**РВК**) является результатом уменьшения межатомных расстояний Pt–Pt за счет сплавления металлических компонентов, что облегчает процесс разрыва связи O–O. Также авторы [18–20] полагают, что при добавлении Ni, Co или Fe до 30–50 ат. % увеличивается количество вакантных *5d*-орбиталей поверхности Pt, что способствует адсорбции O₂ и ослаблению связи O–O. В то же время биметаллические катализаторы имеют ряд недостатков. Так, растворение благородного компонента со временем приводит к “загрязнению” протонопроводящей мембраны и, как следствие, снижению токовых характеристик топливного элемента (**ТЭ**). Также существуют определенные сложности в получении катализаторов с оптимальным составом и структурой биметаллических наночастиц. Для решения этих проблем в ряде случаев перед использованием в ТЭ применяют термическую обработку катализаторов. Термообработка способна оказывать положительное влияние на свойства различных типов катализаторов, содержащих как платиновые, так и би- и триметаллические наночастицы на основе

платины. В литературе описывают большое количество исследований, направленных на оптимизацию процесса термообработки [21–28]. Существует целый ряд параметров, которые можно варьировать в процессе термообработки, таких как состав атмосферы, температура и длительность обработки. Как правило, термообработку проводят в инертной (N_2 , Ar) или восстановительной (H_2) атмосфере в диапазоне температур 80–900°C в течение 1–4 ч, а также в ряде работ 7 и более часов [10, 24, 29–31].

Термическая обработка может приводить к эффекту упорядочения атомов металлов, что способствует повышению функциональных характеристик материалов [10, 32–37]. С другой стороны, процесс термической обработки может приводить к росту размера наночастиц (НЧ) катализатора и, как следствие, снижению массовой активности катализатора. Отметим, что процесс укрупнения наночастиц не всегда снижает характеристики материалов, так термообработка достаточно маленьких НЧ (1 нм и меньше) может способствовать увеличению их активности и стабильности вследствие достижения оптимального размера НЧ. Эти факторы определяют наличие оптимальной температуры обработки в зависимости от состава и структуры биметаллических наночастиц. Также образование упорядоченного твердого раствора в ряде случаев способствует увеличению активности в РВК и стабильности катализаторов [13, 38–40]. Также это способствует уменьшению количества растворяющегося неблагородного компонента в ходе работы ТЭ.

Биметаллические катализаторы обладают достаточно высокими функциональными характеристиками, вместе с этим получение и распространение таких катализаторов коммерчески выгодно. Именно поэтому важно изучить влияние различных типов предобработки на функциональные характеристики таких систем. Таким образом, целью работы было исследовать влияние термообработки на активность и стабильность PtCo/C- катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез PtCo/C-материала проводили методом совместного восстановления прекурсоров платины и кобальта [37, 41]. К водно-этиленгликолевой суспензии углеродного носителя Vulcan XC72 при комнатной температуре добавляли количество прекурсоров металлов, рассчитанное таким образом, чтобы при их полном восстановлении атомное соотношение Pt : Co составило 1 : 1, а массовая доля Pt в материале – 30 мас. %.

Соотношение металлов Pt : Co в PtCo/C-образце определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с

полным внешним отражением рентгеновского излучения RFS-001 (Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону). Время выдержки образца – 300 с. Регистрация и обработка спектров рентгеновской флуоресценции проводились в программе UniveRS (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону). Массовую долю металлов в образце определяли по массе несгоревшего остатка, предположительно состоящего из Pt и Co_3O_4 , оставшегося после прокаливания образцов при 800°C. Полученный PtCo/C-материал маркировался как PtCo_{1,2}.

Температурную обработку образцов проводили с использованием печи ПТК-1.2-40 (НПП “Теплоприбор”) в атмосфере аргона при 350°C в соответствии со следующей схемой: быстрое нагревание до заданной температуры (около 15 мин), выдержка установленной температуры в течение 1 ч, медленное самопроизвольное охлаждение до комнатной температуры в течение 4–5 ч после выключения нагрева. Термообработанный материал маркировался добавлением к его названию индекса соответствующей температуры (PtCo_{1,2}_350).

Рентгеновские дифрактограммы порошковых PtCo/C-материалов регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α), интервал углов 2θ от 15° до 95° с шагом 0.04° и скоростью регистрации 2° в минуту. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [42]: $D = K\lambda / (FWHM \cos\theta)$, где $K = 0.98$ – постоянная Шеррера, λ – длина волны монохроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в радианах), D – средний размер кристаллитов, нм, θ – угол отражения в радианах.

Исследование образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) проводили с помощью микроскопа FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP с ЭДС-приставкой EDAX, работающей при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы порошка предварительно диспергировали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, отстаивали в течение 2–3 мин, и затем микродозатором частицы порошка высаживались на медной сетке с нанесенной углеродной пленкой. Сетка после высаживания частиц помещалась в держатель, который устанавливался в колонну просвечивающего электронного микроскопа. Было обработано не менее 400 наночастиц каждого катализатора.

Электрохимическое поведение электрокатализаторов изучали в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Катализатор наносили на электрод, используя каталитические чернила, для приготовления которых к 0.004 г исследуемого материала добавляли 100 мкл деионизированной воды, 100 мкл 1%-ного водного

раствора Nafion и 1800 мкл изопропилового спирта. Суспензию диспергировали ультразвуком в течение 30 мин. На предварительно отполированный и очищенный торец стеклографитового дискового электрода наносили аликвоту объемом 4 мкл при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки. После высыхания каталитического слоя наносили следующую аликвоту объемом 4 мкл. Капли суспензии сушили при комнатной температуре в течение 10 мин при вращении электрода со скоростью 700 об./мин.

Важным этапом электрохимических измерений является стандартизация поверхности катализатора. Для этого в насыщенном аргоне (не менее 30 мин) 0.1 М растворе HClO_4 методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили 100 циклов развертки потенциала в диапазоне значений от 0.04 до 1.0 В со скоростью развертки 200 мВ/с. В процессе предобработки происходит стандартизация поверхности катализатора, а также ее очищение от возможных органических примесей. Далее в аналогичных условиях при скорости развертки потенциала 20 мВ/с регистрировали две ЦВА, с помощью которых определяли величину площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Величину ЭХАП рассчитывали по среднему значению количества электричества, пошедшего на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода с учетом вклада тока заряжения двойного электрического слоя, как это описано в [43]. Значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

Активность катализаторов в реакции электровосстановления кислорода (РВК) определяли, регистрируя вольтамперограммы в насыщенном кислородом (не менее 1 ч) 0.1 М растворе HClO_4 , на вращающемся дисковом электроде при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Вольтамперограммы регистрировали при скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об./мин. Расчет кинетического тока при потенциале 0.90 В (ОВЭ) проводили по уравнению Коутецкого—Левича (1):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad (1)$$

где j — экспериментально измеренный ток, j_d — диффузионный ток, j_k — кинетический ток.

Были рассчитаны значения массовой активности (А/г(Pt)) или удельной (А/м^2 (Pt)) активности катализатора в РВК (нормированную на массу Pt и ЭХАП катализатора соответственно). Также была проведена корректировка потенциодинамических кривых вычитанием из вольтамперограммы аналогичной кривой, полученной на том

же электроде в атмосфере Ar : $\text{I}(\text{O}_2) - \text{I}(\text{Ar})$, как указано в [44].

Все кривые представлены с учетом вклада омического падения напряжения согласно формуле: $E = E_{\text{изм}} - IR$, где $E_{\text{изм}}$ — заданное значение потенциала, IR — омическое падение потенциала, равное произведению силы тока на сопротивление слоя раствора между электродом сравнения и исследуемым электродом.

Стабильность катализаторов оценивали методом стресс-тестирования, основанном на наложении 2000 вольтамперометрических циклов изменения потенциала со скоростью 100 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. Измерения проводили в насыщенном аргоне 0.1 М растворе HClO_4 при 25°C. После стресс-тестирования проводили очистку поверхности электрода методом многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В по методике, описанной выше. Затем регистрировали две ЦВА при скорости развертки потенциала 20 мВ/с для расчета ЭХАП по методике, описанной выше. Остаточную активность после стресс-тестирования определяли при потенциале 0.85 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФЛА, состав НЧ катализатора определяется как $\text{PtCo}_{1.2}$. Массовая доля Pt в образце, определяемая методом гравиметрии, составляет 25.6 мас. %. По результатам РФА (рис. 1), полученный PtCo/C -материал содержит фазу углерода и фазу платины ($Fm3m$), при этом максимумы отражений платины сдвинуты в область больших углов 2θ , что может свидетельствовать об образовании твердого раствора PtCo . Отражения металлической фазы сильно уширены, по полной ширине отражений на половине высоты с использованием формулы Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов, который составил 1.9 нм. Для образца после термообработки максимумы отражений металлической фазы смещаются в сторону меньших углов 2θ (рис. 1, пунктирная линия), что говорит о возможной сегрегации металлических компонентов [26, 45]: содержание кобальта в твердом растворе снижается (табл. 1). Так, состав твердого раствора, рассчитанный по закону Вегарда, для материалов до и после термообработки $\text{PtCo}_{0.24}$ и $\text{PtCo}_{0.12}$ соответственно.

Показано, что после термообработки при 350°C полученного PtCo/C -материала по данным РФА происходит укрупнение кристаллитов с 1.9 ± 0.1 до 3.4 ± 0.1 нм.

Полученные образцы были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), по результатам которой был рассчитан средний размер металлических наночастиц. Со-

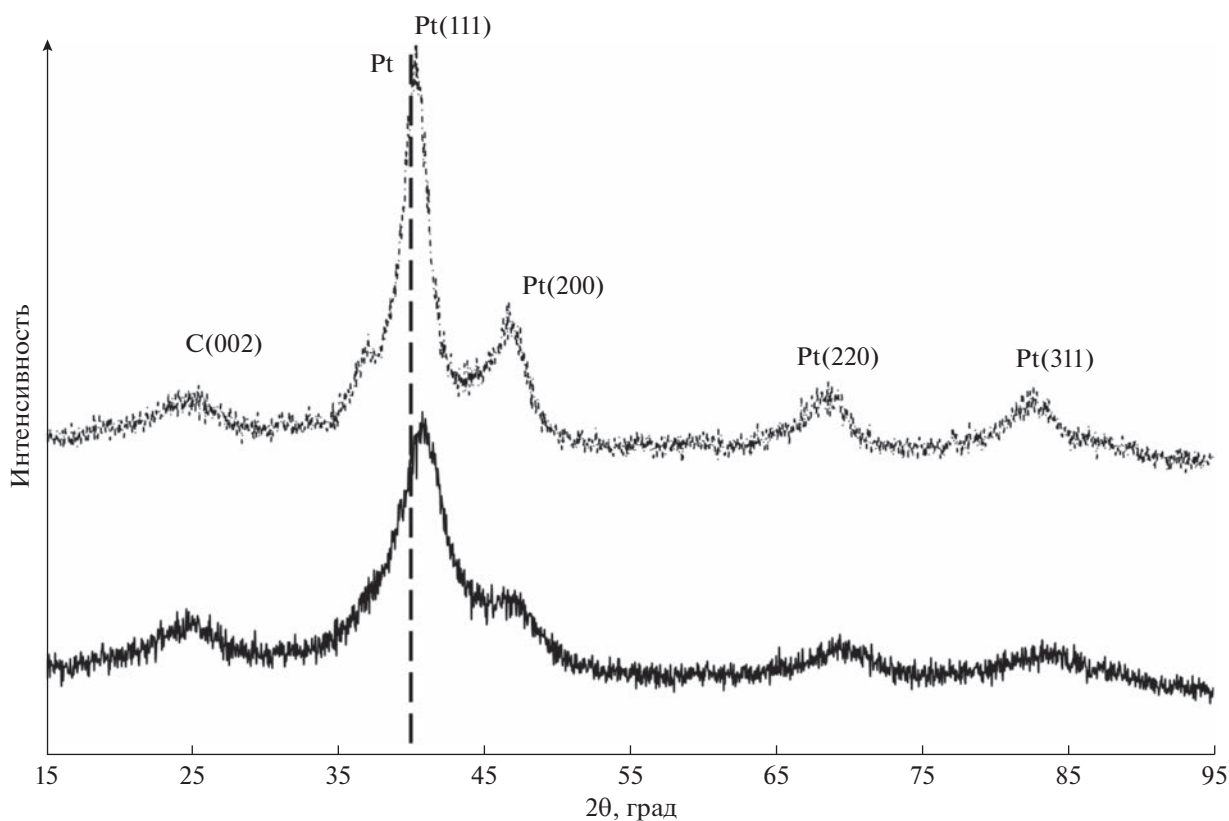


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца $\text{PtCo}_{1.2}$ до (сплошная линия) и после термообработки при 350°C (пунктирная линия).

гласно данным ПЭМ, после термообработки происходит незначительный рост среднего размера наночастиц (с 2.5 ± 0.1 до 2.7 ± 0.1 нм) (рис. 2а, 2б). Различие среднего размера наночастиц, рассчитанного по результатам ПЭМ, и среднего размера кристаллитов, рассчитанного по РФА, обусловлено наличием агломератов, размеры которых не были учтены в расчетах из-за сложности интерпретирования [37].

Показано, что наночастицы материала в состоянии “как получено” имеют форму, приближенную к шарообразной (рис. 2а), в то время как наночастицы материала после термообработки частично принимают более вытянутую форму (рис. 2б), возможно вследствие слияния находящихся рядом друг с другом частиц. По результа-

там обработки не менее 400 частиц для PtCo/C -материала до и после термической обработки были получены гистограммы размерного распределения наночастиц (рис. 2д). Сравнение гистограмм показывает, что после термообработки меняется характер размерного распределения — увеличивается доля более крупных частиц и уменьшается доля маленьких.

Важным этапом электрохимических исследований является стандартизация поверхности катализатора, включающая в себя фиксированное количество циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов $0.04\text{--}1.0$ В. ЦВА материала до и после термообработки имеют типичную для платиносодержащих катализаторов форму с водородной, двойнослойной и кислородной об-

Таблица 1. Некоторые характеристики PtCo/C -катализатора до и после термической обработки

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	Состав		ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	I_k , $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	I_k , $\text{А}/\text{м}^2(\text{Pt})$	$E_{1/2}$, В
		РФЛА	РФА				
$\text{PtCo}_{1.2}$	25.6	$\text{PtCo}_{1.2}$	$\text{PtCo}_{0.24}$	37	217	5.9	0.90
$\text{PtCo}_{1.2-350}$			$\text{PtCo}_{0.12}$	34	278	8.2	0.91
HiSPEC 3000	20	Pt		74	224	3.0	0.91

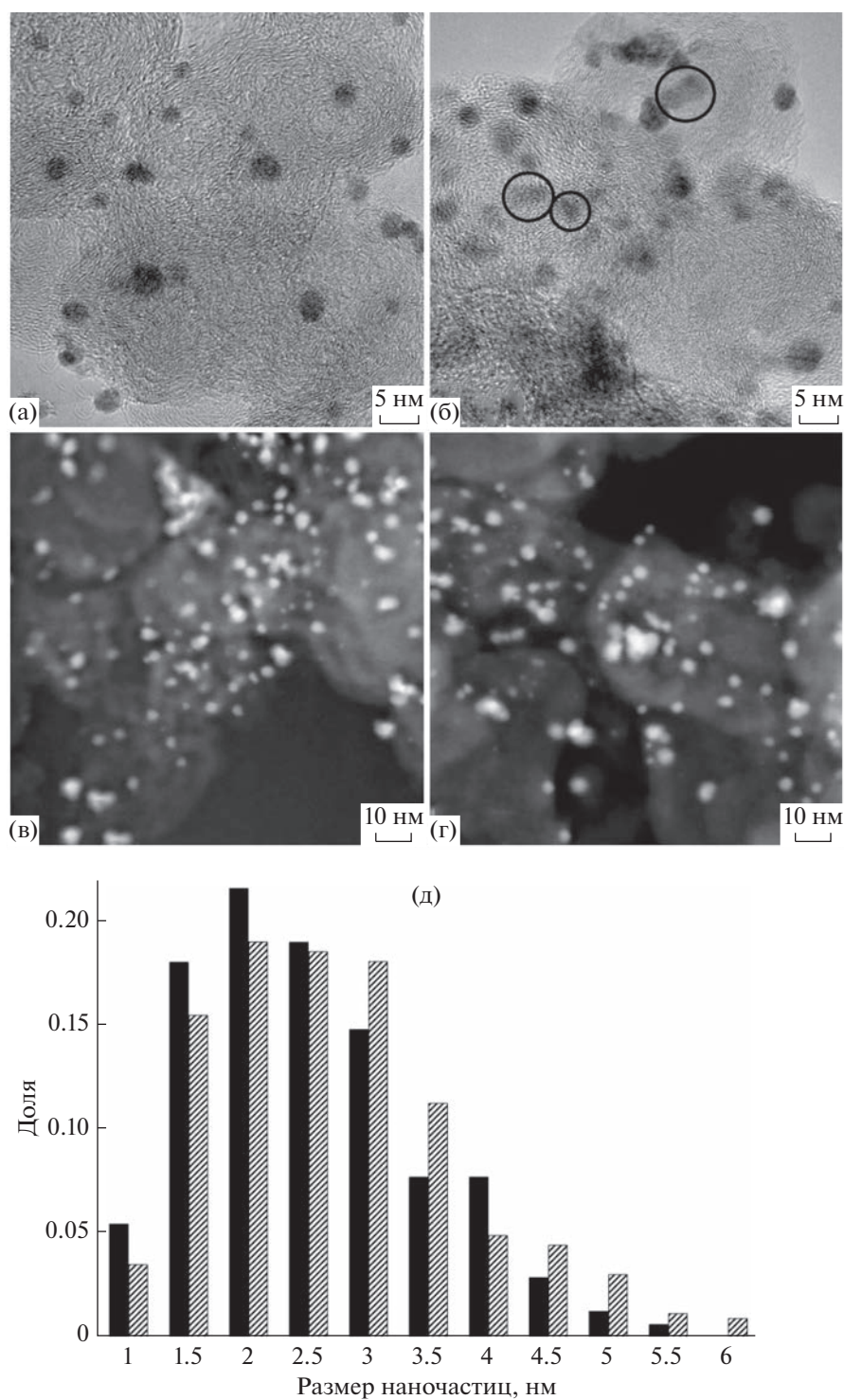


Рис. 2. Изображения ПЭМ (а, б), ПРЭМ (в, г) и гистограммы (д) распределения наночастиц по размерам, полученные на основе обработки изображений ПЭМ PtCo/C-катализатора до (черная заливка) и после термообработки (заштрихованная заливка).

ластями (рис. 3). Стандартизация поверхности PtCo/C-катализаторов сопровождается снижением токов, что может быть связано с деградацией поверхности, аналогичные особенности также были отмечены в статьях [37, 46]. Отметим, что на

ЦВА не наблюдается пиков растворения кобальта в полученных PtCo/C-материалах. Величины площади электрохимически активной поверхности, рассчитанные по водородной области ЦВА (рис. 4а), для материала до и после термообработ-

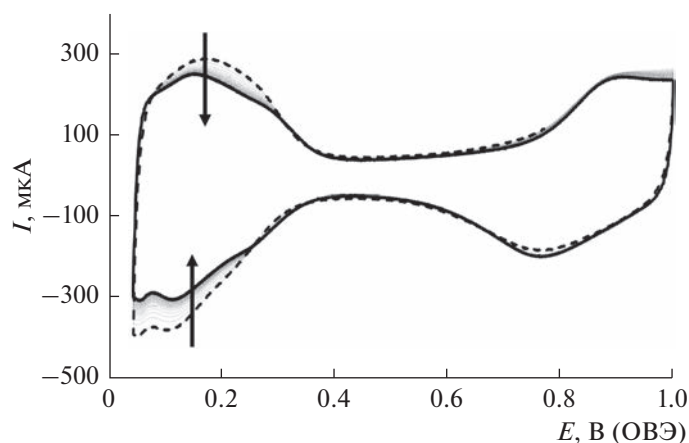


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (пунктирная линия – 1-й цикл, сплошная – 100-й цикл) катализатора PtCo/C до термической обработки.

ки составляют 37 и 34 м²/г(Pt) соответственно (табл. 1), что говорит о незначительном снижении величины ЭХАП после термообработки. Это объясняется небольшим увеличением размеров наночастиц после термической обработки, по данным ПЭМ.

Далее была изучена активность материалов в реакции электровосстановления кислорода (РВК) методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов при различных скоростях вращения ВДЭ. Для PtCo/C-материала до и после термообработки величина масс-активности составила 217 и 278 А/г(Pt) соответственно (рис. 4б). Также после термической обработки увеличивается и удельная активность PtCo/C-материала, рассчитанная на площадь поверхности катализатора с 5.9 до 8.2 А/м²(Pt). Таким образом, термическая обработка при 350°C приводит к незначительному росту размеров наночастиц по

ПЭМ и незначительному снижению величины ЭХАП для PtCo/C-материала, а каталитическая активность как в расчете на массу платины, так и в расчете на удельную площадь поверхности катализатора растет и превышает значения для коммерческого Pt/C-материала.

Оценку стабильности полученных катализаторов проводили методом стресс-тестирования – многократное циклирование в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. В конце эксперимента фиксировали вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов для определения активности катализаторов после стресс-тестирования (рис. 5). Согласно полученным данным, величина ЭХАП катализаторов PtCo_{1.2} и PtCo_{1.2}_350 снижается в меньшей степени (на 27 и 20% соответственно), чем величина ЭХАП коммерческого катализатора HiSPEC 3000 (на 58%) после 2000 циклов вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В

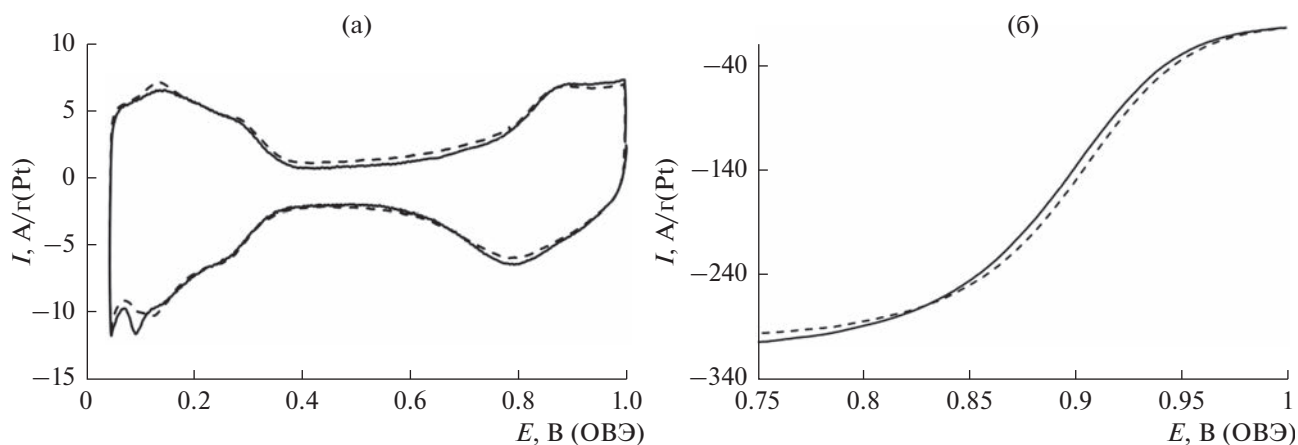


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) (атмосфера Ar) и потенциодинамические кривые (б) (атмосфера O₂) катализатора PtCo_{1.2} до (сплошная линия) и после термообработки (пунктирная линия) соответственно. Электролит – 0.1 М HClO₄.

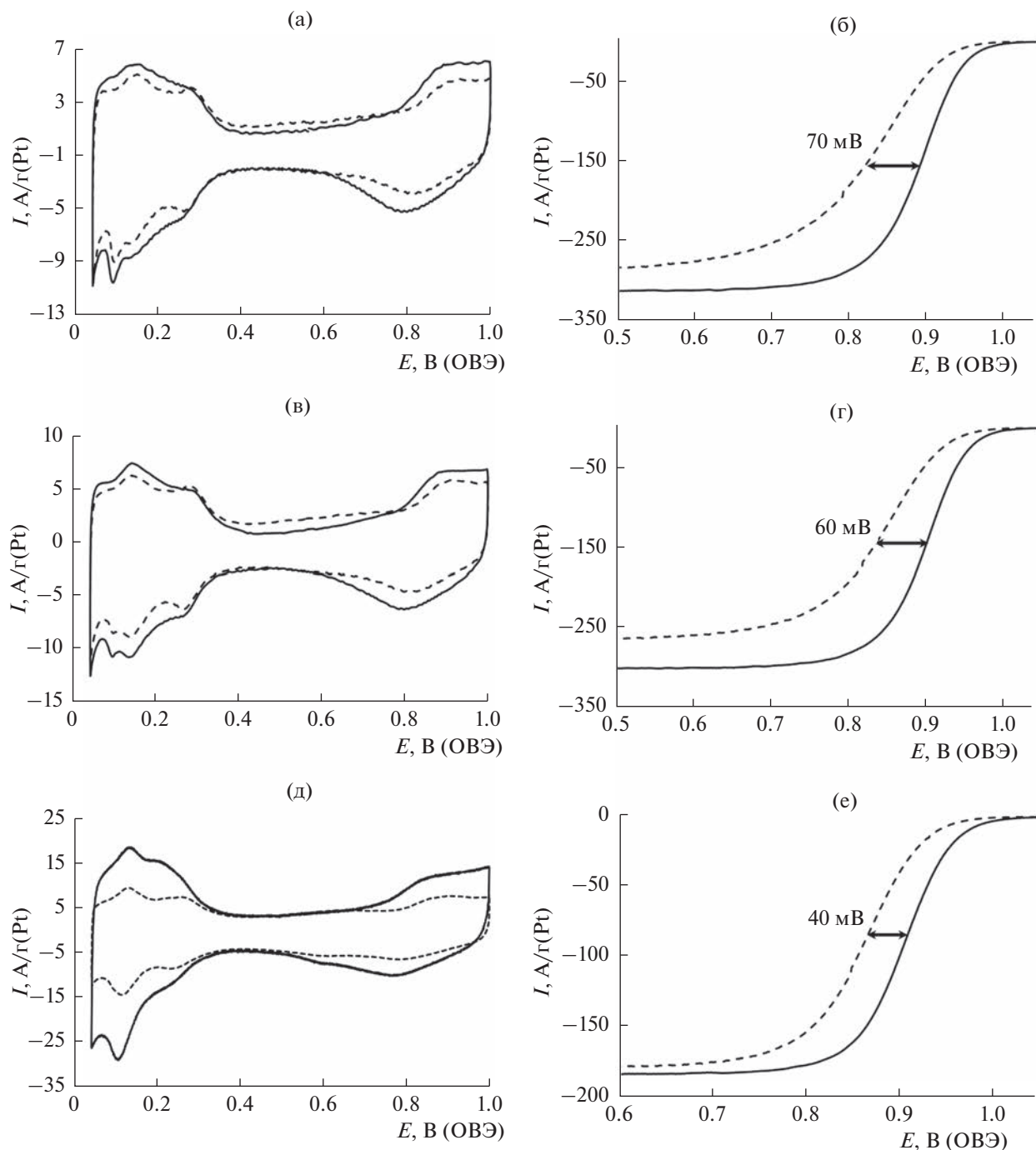


Рис. 5. Вольт-амперные кривые с циклической (Ag) и линейной (O₂) разверткой потенциалов для катализаторов PtCo_{1.2} (а, б), PtCo_{1.2}-350 (в, г) и HiSPEC 3000 (д, е) до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) 2000 циклов стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В.

(табл. 2). Отметим, что активность исследованных материалов после стресс-теста значительно уменьшается, потенциалы полуволны ($E_{1/2}$) для PtCo_{1.2} и PtCo_{1.2}-350 и Pt/C катализатора уменьшается на 70, 60 и 40 мВ соответственно (рис. 5б, 5г, 5е). Поэтому, в отличие от начальной активности в РВК, активность материалов после

стресс-теста определяли при потенциале 0.85 В. Установлено, что каталитическая активность в РВК после стресс-теста материала после термообработки PtCo_{1.2}-350 превышает активность PtCo_{1.2}-материала в состоянии “как получено” (табл. 2). Поскольку активность катализаторов PtCo_{1.2} и PtCo_{1.2}-350 после стресс-теста составля-

Таблица 2. Характеристики PtCo/C- и Pt/C-материалов до и после стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В, 2000 циклов

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	ЭХАП, м ² /г(Pt)		I_k (0.85 В), А/г(Pt)		I_k (0.85 В), А/м ² (Pt)	
		100 ЦВА	2000 ЦВА	100 ЦВА	2000 ЦВА	100 ЦВА	2000 ЦВА
PtCo _{1.2}	25.6	37	27	903	158	24.4	5.8
PtCo _{1.2} _350		34	27	1190	205	35.0	7.7
HiSPEC 3000	20	74	31	1149	249	15.5	8.0

ет 17% от начальной, а для коммерческого катализатора HiSPEC 3000 – 22% от начальной, удельная активность PtCo_{1.2}_350 и Pt/C сопоставима, несмотря на большую начальную активность PtCo_{1.2}_350-материала. Таким образом, термическая обработка при 350°C для PtCo/C- материала приводит к увеличению величины его остаточной активности после стресс-тестирования, однако несмотря на большую начальную активность, материал PtCo_{1.2}_350 после стресс-теста демонстрирует сопоставимую с коммерческим аналогом активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было изучено влияние термической обработки полученного PtCo/C-электрокатализатора на его структуру и электрохимические характеристики. Материал PtCo/C после термообработки при 350°C, несмотря на увеличение среднего размера наночастиц и незначительное уменьшение величины ЭХАП от 37 до 34 м²/г (Pt), показал наилучшую активность (как массовую, так и удельную на ЭХАП) в сравнении с материалом в состоянии “как получено”, а также с коммерческим катализатором HiSPEC 3000 (20 мас. % Pt). При оценке значений ЭХАП до и после проведения многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В выявлено, что образец после термической обработки обладает большей стабильностью. При этом остаточная активность образца PtCo_{1.2}_350 после стресс-тестирования превышает остаточную активность образца в состоянии “как получено” в 1.3 раза. Это позволяет сделать вывод о положительном влиянии термической обработки при 350°C на функциональные свойства PtCo/C-катализаторов и показывает перспективность дальнейших исследований влияния термической обработки в инертной атмосфере на структуру и функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90225).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, X., Li, H., Yang J., Lei, Y., Wang, C., Wang, J., Tang, Y., and Mao, Z., Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs, *RSC Advances*, 2021, vol. 11, no. 22, p. 13316.
2. Mølmen, L., Eiler, K., Fast, L., Leisner, P., and Pelli- cer, E., Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells, *APL Materials*, 2021, vol. 9, no. 4, p. 040702.
3. Wang, X.X., Swihart, M.T., and Wu, G., Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation, *Nature Catal.*, 2019, vol. 2, no. 7, p. 578.
4. Xiao, F., Wang, Y., Wu, Z., Chen, G., Yang, F., Zhu, S., Siddharth, K., Kong, Z., Lu, A., Li, J., et al, Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells, *Advanced Mater.*, 2021, vol. 33, no. 50, p. 2006292.
5. Yan, W., Zhang, D., Zhang, Q., Sun, Y., Zhang, S., Du, F., and Jin, X., Synthesis of PtCu-based nanocatalysts: Fundamentals and emerging challenges in energy conversion, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 64, p. 583.
6. Wu, D., Shen, X., Pan, Y., Yao, L., and Peng, Z., Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives, *ChemNano- Mat*, 2020, vol. 6, no. 1, p. 32.
7. Jiang, R., Tung, S. on, Tang, Z., Li, L., Ding, L., Xi, X., Liu, Y., Zhang, L., and Zhang, J., A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 12, p. 260.
8. Liu, Z., Yu, C., Rusakova, I.A., Huang, D., and Strasser, P., Synthesis of Pt₃Co Alloy Nanocatalyst via Reverse Micelle for Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs, *Topics in Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 3–4, p. 241.
9. Lin, R., Cao, C., Zhao, T., Huang, Z., Li, B., Wieckowski, A., and Ma, J., Synthesis and application of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton ex-

- change membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, p. 190.
10. Yang, W., Zou, L., Huang, Q., Zou, Z., Hu, Y., and Yang, H., Lattice Contracted Ordered Intermetallic Core-Shell PtCo@Pt Nanoparticles: Synthesis, Structure and Origin for Enhanced Oxygen Reduction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 6, p. H331.
 11. Jung, W.S. and Popov, B.N., Effect of Pretreatment on Durability of fct-Structured Pt-Based Alloy Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction under Operating Conditions in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, vol. 5, no. 11, p. 9809.
 12. Mai, Y., Xie, X., Wang, Z., Yan, C., and Liu, G., Effect of heat treatment temperature on the Pt₃Co binary metal catalysts for oxygen reduced reaction and DFT calculations, *J. Fuel Chem. and Technol.*, 2022, vol. 50, no. 1, p. 114.
 13. Wen, Y.-H., Zhang, L.-H., Wang, J.-B., and Huang, R., Atomic-scale insights into thermal stability of Pt₃Co nanoparticles: A comparison between disordered alloy and ordered intermetallics, *J. Alloys and Compounds*, 2019, vol. 776, p. 629.
 14. Kim, J.W., Heo, J.H., Hwang, S.J., Yoo, S.J., Jang, J.H., Ha, J.S., Jang, S., Lim, T.-H., Nam, S.W., and Kim S.-K., Effects of stabilizers on the synthesis of Pt₃Cox/C electrocatalysts for oxygen reduction, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 19, p. 12088.
 15. Wang, Y.-J., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X.T., and Wang, H., A highly efficient PtCo/C electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 41, p. 34484.
 16. Konno, N., Mizuno, S., Nakaji, H., and Ishikawa, Y., Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack, *SAE Intern. J. Alternative Powertrains*, 2015, vol. 4, no. 1.
 17. Jalan, V. and Taylor, E.J., Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid, *J. Chem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 2299.
 18. Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., and Watanabe, M., Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 10, p. 3750.
 19. Wang, C. and Spendelow, J.S., Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells, *Current Opinion in Electrochem.*, 2021, vol. 28, p. 100715.
 20. Kitchin, J.R., Nørskov, J.K., Barteau, M.A., and Chen, J.G., Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 93, no. 15, p. 156801.
 21. Jung, W.S. and Lee, J., Induced changes of Pt/C in activity and durability through heat-treatment for oxygen reduction reaction in acidic medium, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 36, p. 22830.
 22. Su, Y., Feng, M., Zhang, C., Yan, Z., Liu, H., Tang, J., and Du, H., Platinum Nanowires: Structural and catalytic evolution upon annealing temperature, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, p. 182.
 23. Han, K., Moon, Y., Han, O., Hwang, K., Kim, I., and Kim, H., Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size, and catalytic activity of Pt/C catalysts studied by ¹³C NMR, TEM, XRD and CV, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, no. 2, p. 317.
 24. Bezerra, C.W.B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A.L.B., Marques, E.P., Wang, H., and Zhang, J., A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, no. 2, p. 891.
 25. Прядченко, В.В., Беленов, С.В., Шемет, Д.Б., Волочаев, В.А., Срабионян, В.В., Авакян, Л.А., Табачкова, Н.Ю., Гутерман, В.Е., Бугаев, Л.А. Влияние термообработки на атомную структуру core-shell наночастиц PtCu в составе электрокатализаторов PtCu/C. *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 8. С. 1642. [Pryadchenko, V.V., et al., The effect of thermal treatment on the atomic structure of core-shell PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts, *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 8, p. 1666.]
 26. Cai, X., Lin, R., Liu, X., and Zhao, Y., Effect of heat treatment on the surface structure of Pd@Pt–Ni core-shell catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 884, p. 161059.
 27. Sahin, N.E., Napporn, T.W., Dubau, L., Kadirgan, F., Léger, J.-M., and Kokoh, K.B., Temperature-dependence of oxygen reduction activity on Pt/C and PtCr/C electrocatalysts synthesized from microwave-heated diethylene glycol method, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, vol. 203, p. 72.
 28. Xiao, F., Qin, X., Xu, M., Zhu, S., Zhang, L., Hong, Y., Choi, S.-I., Chang, Q., Xu, Y., Pan, X., and Shao, M., Impact of Heat Treatment on the Electrochemical Properties of Carbon-Supported Octahedral Pt–Ni Nanoparticles, *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, no. 12, p. 11189.
 29. Oezaslan, M. and Strasser, P., Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no.12, p. 5240.
 30. Беленов, С.В., Меньшиков, В.С., Невельская, А.К., Резван, Д.В. Влияние структуры ртсгаи-наночастиц на активность в реакции окисления метанола. *Рос. нанотехнологии*. 2019. Т. 14. № 11–12. С. 49–57. [Belenov, S.V. et al., Influence of PtCuAu's Nanoparticle Structure on Its Activity in Methanol Oxidation Reaction, *Nanotechnol Russ.*, 2019, vol. 14, no. 11–12, p. 557.]
 31. Chaisubanan, N., Maniwan, W., and Hunsom, M., Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M = Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell, *Energy*, 2017, vol. 127, p. 454.
 32. Wang, Z., Yao, X., Kang, Y., Miao, L., Xia, D., and Gan, L., Structurally Ordered Low-Pt Intermetallic Electrocatalysts toward Durably High Oxygen Reduction Reaction Activity, *Advanced Functional Mater.*, 2019, vol. 29, no. 35, p. 1902987.
 33. Wang, D., Xin, H.L., Hovden, R., Wang, H., Yu, Y., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., and Abruña, H.D., Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability

- as oxygen reduction electrocatalysts, *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, no. 1, p. 81.
34. Jung, C., Lee, C., Bang, K., Lim, J., Lee, H., Ryu, H.J., Cho, E., and Lee, H.M., Synthesis of Chemically Ordered Pt₃Fe/C Intermetallic Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction with Enhanced Activity and Durability via a Removable Carbon Coating, *ACS Appl. Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 37, p. 31806.
35. Wang, D., Yu, Y., Xin, H.L., Hovden, R., Ercius, P., Mundy, J.A., Chen, H., Richard, J.H., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., and Abruña, H.D., Tuning Oxygen Reduction Reaction Activity via Controllable Dealloying: A Model Study of Ordered Cu₃Pt/C Intermetallic Nanocatalysts, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 10, p. 5230.
36. Antolini, E., Alloy vs. intermetallic compounds: Effect of the ordering on the electrocatalytic activity for oxygen reduction and the stability of low temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, vol. 217, p. 201.
37. Невельская, А.К., Беленов, С.В., Гутерман, В.Е., Никулин, А.Ю., Топорков, Н.В. Влияние термообработки на микроструктуру и функциональные характеристики PtCu/C-катализаторов. *Рос. нанотехнологии*. 2022. Т. 17. № 1. С. 46. [Nevelskaya, A.K., Belenov, S.V., Guterman, V.E., Nikulin, A.Yu., and Toporkov, N.V., Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Functional Characteristics of PtCu/C Catalysts, *Nanobiotechnol. Reports*, 2022, vol. 17, no. 1, p. 83.]
38. Mani, P., Srivastava, R., Yu, C., and Strasser, P., In-Situ, In-Layer De-Alloying of Pt-M Intermetallics for High Performance PEMFC Electrode Layers: MEA Activity and Durability Studies, *ECS Transactions*, 2007, vol. 11, no. 1, p. 933.
39. Amaya Suárez, J., Plata, J.J., Márquez, A.M., and Fdez. Sanz, J., Catalytic activity of PtCu intermetallic compound for CO oxidation: A theoretical insight, *Catalysis Today*, 2022, vol. 383, p. 339.
40. Xing, Z., Li, J., Wang, S., Su, C., and Jin, H., Structure engineering of PtCu₃/C catalyst from disordered to ordered intermetallic compound with heat-treatment for the methanol electrooxidation reaction, *Nano Research*, 2022, vol. 15, no. 5, p. 3866.
41. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Pakharev, A.Yu., Min, M., Tabachkova, N.Yu., Mikheykina, E.B., Vysochina, L.L., and Lastovina, T.A., Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no. 3, p. 1609.
42. Langford, J.I., A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function, *J. Appl. Crystallography*, 1978, vol. 11, no. 1, p. 10.
43. Menshchikov, V., Alekseenko, A., Guterman, V., Nechitailov, A., Glebova, N., Tomasov, A., Spiridonova, O., Belenov, S., Zelenina, N., and Safronenko, O., Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 4, p. 742.
44. Shinozaki, K., Zack, J.W., Pylypenko, S., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 12, p. F1384.
45. Beermann, V., Gocyla, M., Köhl, S., Padgett, E., Schmies, H., Goerlin, M., Erini, N., Shviro, M., Heggen, M., Dunin-Borkowski, R.E., et al., Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Shape-Controlled Pt–Ni Nanoparticles by Thermal Annealing – Elucidating the Surface Atomic Structural and Compositional Changes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, no. 46, p. 16536.
46. Alekseenko, A., Belenov, S., Guterman, V., Lin, R., Tabachkova, N., Volochaev, V., Moguchikh, E., Pavlets, A., Paperj, K., and Menschikov, V., Activity and Stability of Pt/C and PtM/C Electrocatalysts: In Search of a Compromise, *Advanced Mater. Springer Proceedings in Physics*, 2019, vol. 224, p. 17.

УДК 621.352.133.2+546.819-31+546.815-121+546.137-32

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ВРЕМЯ АКТИВАЦИИ РЕЗЕРВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА СИСТЕМЫ СВИНЕЦ–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА–ДИОКСИД СВИНЦА

© 2023 г. П. А. Щеглов^а, Д. А. Самсонов^{а, *}, А. Б. Павленков^а, Т. Л. Кулова^{б, **},
А. Ю. Рычагов^б, Н. Ф. Никольская^б, А. А. Ширяев^б, А. М. Скундин^б

^аАкционерное общество “Научно-производственное объединение “Прибор” им. С.С. Голембиовского”,
Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: d@samsonov-work.ru

**e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Изучено влияние физико-химических свойств покрытий катодов на время активации резервных химических источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца. Покрытия катодов диоксидом свинца, полученные в различных условиях, охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эталонной контактной порометрии. Показано, что улучшение эксплуатационных характеристик источников тока, в том числе обеспечение малого времени их активации при пониженной температуре, возможно с применением нанопористого покрытия диоксидом свинца. Для оценки применимости катодов для изготовления источников тока с минимальным временем активации применен диагностический принцип, основанный на испытаниях катодов методом хронопотенциометрии при гальваностатическом разряде. Изготовлены и испытаны опытные промышленные образцы малогабаритных резервных источников тока указанной электрохимической системы с рекордно малым временем активации (менее 30 мс при температуре -50°C).

Ключевые слова: диоксид свинца, свинец, хлорная кислота, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, эталонная контактная порометрия, хронопотенциометрия, резервный химический источник тока, разрядные кривые, время активации

DOI: 10.31857/S0424857023120125, EDN: QANEP1

ВВЕДЕНИЕ

Резервные химические источники тока применяются для генерирования электрической энергии и питания различных схем и устройств в системах аварийного автономного электроснабжения, пожаротушения, обеспечения безопасности и экстренной сигнализации, в аварийно-спасательных системах. Их основная функциональная особенность состоит в обеспечении длительного срока хранения (более 15 лет) и возможности быстрой активации в необходимый момент времени. Один из часто применяемых конструктивных типов источника тока содержит электрохимический элемент или батарею элементов, составленных из пластинчатых электродов, активируемых электролитом, поступающим из ампулы, разрушаемой при внешнем воздействии [1]. Известны выпускаемые промышленностью источники тока

данного типа с конструкцией, описанной в патентах [2–4].

В последнем десятилетии освоено промышленное производство источников тока системы литий–тионилхлорид, однако до сих пор широко используется электрохимическая система свинец–хлорная кислота–диоксид свинца вследствие относительно невысокой стоимости изготовления источников тока на ее основе и доступности материально-сырьевой и технологической базы для их изготовления. Несмотря на то, что применение второй системы для источников тока известно давно [5], а их конструкция тщательно проработана, остается актуальной проблема обеспечения малого времени активации при пониженной температуре, которое наряду с электрическими параметрами разряда является одним из важнейших эксплуатационных параметров в

рассматриваемых применениях. Так, для известных источников тока, активируемых ударной механической нагрузкой, время активации составляет от 0.1 до 1.5 с [3, 6], для источников тока оптимизированной конструкции достигнуто время активации при комнатной температуре 50 мс и более [2]. Увеличение значения рассматриваемого параметра при понижении температуры объяснено резким повышением удельного электрического сопротивления и вязкости электролита [6].

В работах, выполненных в Саратовском государственном техническом университете [7–11], подробно изучено влияние технологии изготовления анодов (покрытых свинцом) и катодов (покрытых диоксидом свинца) на разрядные характеристики источников тока и обоснованы технологические варианты изготовления электродов, позволяющие улучшить разрядные характеристики. Данные исследования проведены в ограниченном диапазоне пониженных температур (не ниже -30°C). По результатам испытаний макетные образцы резервного источника тока показали увеличение времени выхода на режим до 400 мс при снижении температуры до -30°C , что объяснено замедлением всех стадий электроодного процесса.

Из анализа приведенных данных следует, что до сих пор не достигнуто существенного снижения времени активации резервных источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца при пониженных температурах. Необходимость обеспечения быстрой активации в особенности касается температурного диапазона от -40 до -50°C . Для применения источников тока в технике, эксплуатируемой в экстремальных условиях полярного и резко континентального климата, в холодных слоях атмосферы, актуально обеспечение времени активации менее 50 мс, предпочтительно не более 30 мс.

Целью работы является выявление возможности существенного снижения времени активации резервных источников тока на основе электрохимической системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца. Задачи, связанные с достижением данной цели, включают исследование влияния технологических особенностей изготовления электродов и их физико-химических свойств на функционирование резервных источников тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды для резервного источника тока изготавливали следующим образом. В качестве подложки использовали холоднокатанную ленту из низкоуглеродистой стали марок 08, 08кп или 08пс ГОСТ 503–81, которую подвергали подготовке по известной в промышленности технологии [12]. На подготовленную подложку наносили гальва-

Таблица 1. Режимы нанесения активного слоя диоксида свинца

Номер режима	Плотность тока, А/дм ²	Время нанесения, мин
1	1	10
2	2	5
3	5	2.5

нические покрытия свинца (катодный процесс) или диоксида свинца (анодный процесс) по технологии, аналогичной примененной в работах [8, 10], при этом варьировали плотность тока и время осаждения покрытия диоксида свинца из раствора на основе нитрата свинца. Режимы нанесения приведены в табл. 1. Электролиз проводили на производственной линии, оснащенной гальваническими ваннами с полезным объемом 200–250 литров и выпрямительными агрегатами Пульсар Про 240/12 (ООО «Навиком», Россия).

В результате нанесения получены сплошные и однородные по внешнему виду гальванические покрытия, показатели качества которых оценены следующим образом. Толщину покрытий контролировали индикатором I МИГ-0 ГОСТ 9696–82 по разнице между толщинами подложки без покрытия и с покрытием. Прочность сцепления покрытий с подложкой контролировали стандартными методами: для покрытия свинца – методом нанесения сетки царапин; для покрытия диоксида свинца – методом изгиба [13]. Электроды изготавливали методом лазерной вырезки из заготовок с нанесенными покрытиями.

Для выявления особенностей морфологии поверхности и микроструктуры покрытий электродов применен метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа JSM-U3 (Jeol, Япония), для определения элементного состава и степени его гомогенности – метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (Eutech, Германия). Анализ химического состава поверхностного слоя покрытий выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением спектрометра ESCA+ (Omicron, Германия), оснащенного источником монохроматического рентгеновского излучения XM1000 с алюминиевым анодом и нейтрализатором заряда CN-10.

Пористость покрытий исследована методом эталонной контактной порометрии (ЭКП) [14]. В качестве рабочей измерительной жидкости использован октан.

Для оценки функционирования электродов и переходных процессов при разряде применен метод хронопотенциометрии при гальваностатическом включении с использованием трехэлектрод-

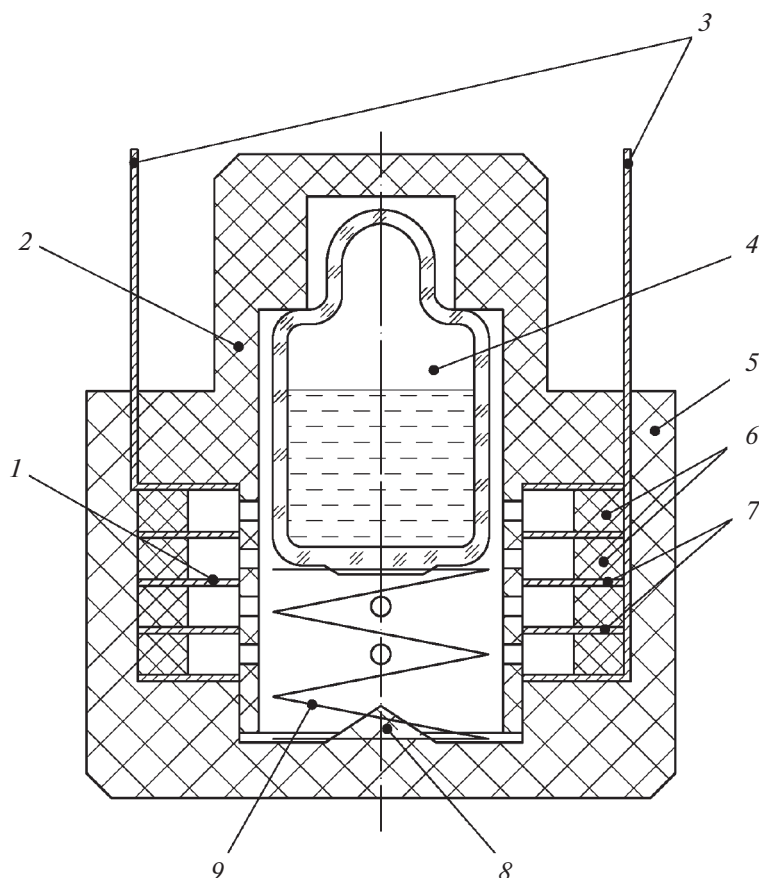


Рис. 1. Конструкция резервного источника тока: 1 — блок кольцевых пластинчатых электродов, 2 — колпачковый кожух, 3 — токовыводы, 4 — стеклянная ампула с электролитом, 5 — корпус, 6 — кольцевые прокладки, 7 — электроды, 8 — наковальник, 9 — пружина.

ной ячейки. Классические электроды сравнения, применяемые в большинстве электрохимических исследований, не подходят по основным требованиям (температура эксплуатации и время установления потенциала), поэтому в качестве электрода сравнения, работоспособного в широком диапазоне температур, в том числе при пониженных температурах, выбран окисленный стеклоуглерод. В качестве вспомогательного электрода использована платиновая проволока. Применен стандартный электролит, представляющий собой 40%-ный водный раствор хлорной кислоты ТУ 6-09-2878-84 ("ч. д. а."). Измерения проведены на потенциостате-гальваностате Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Термостатирование выполнено с использованием камеры теплохолода КТХ 74-65/165 (ОАО "Смоленское СКТБ СПУ", Россия). При хронопотенциометрическом исследовании регистрировали значение потенциала с частотой дискретизации 4 мс по следующему режиму: разомкнутая цепь в течение 5 с, затем разряд в гальваностатическом режиме при плотности тока 25 мА/см^2 в течение 30 с, затем разомкнутая цепь в течение 5 с.

Для проверки функционирования электродов изготовлены и испытаны опытные образцы миниатюрного резервного источника тока. Конструкция источника тока разработана АО "НПО "Прибор" им. С.С. Голембиовского" и представлена на рис. 1, габаритные размеры: диаметр 15 мм, высота 18 мм. Опытные образцы источника тока испытаны на стендовом оборудовании, обеспечивающем ударное осевое воздействие на источник тока с перегрузкой до $6 \times 10^5 \text{ м/с}^2$ и регистрацию напряжения разряда источника тока с помощью осциллографа НМО3054 (Rohde & Schwarz, Германия) при сопротивлении нагрузки 1 кОм. Время активации источника тока определяли как время от начала действия ударной нагрузки до достижения источником тока рабочего напряжения, составляющего 10 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке плана экспериментальных работ авторы данной статьи исходили из того, что разрядные характеристики электрохимической системы свинец—хлорная кислота—диоксид

свинца наиболее чувствительны к свойствам покрытий диоксида свинца, которые могут существенно отличаться в зависимости от условий нанесения покрытий. Данное утверждение подтверждено предварительной отработкой технологии нанесения гальванических покрытий в лабораторных и производственных условиях, а также соответствует литературным данным [7, 8, 15–18], поэтому в данной работе рассмотрено влияние на функционирование источника тока свойств покрытий диоксида свинца.

При всех примененных режимах, указанных в табл. 1, получено удовлетворительное качество сцепления нанесенных покрытий с подложкой, их толщина в случае диоксида свинца составила 50–60 мкм. Применение РЭМ позволило выявить особенности морфологии поверхности и микроструктуры покрытий диоксида свинца, полученных при различных режимах нанесения (рис. 2). Все полученные покрытия, исходя из наблюдаемой морфологии поверхности, характеризуются высокой сплошностью, что подтверждает отсутствие линий железа от стальной подложки в спектрах, полученных методом РСМА. Покрытие, полученное по режиму 1 (при относительно малой анодной плотности тока), образовано пирамидальными блоками с незначительно выраженной преимущественной ориентацией, что согласно литературным данным [19–22] является типичным для электрохимического осадка диоксида свинца.

Увеличение анодной плотности тока нанесения активного слоя по режимам 2 и 3 приводит к образованию более упорядоченной гранулярной и относительно плотной микроструктуры, состоящей, очевидно, из агрегатов более мелких частиц. Для данных покрытий характерно наличие дефектов в виде сетки субмикронных трещин. В покрытии, полученном по режиму 3, также присутствуют дефекты в виде вздутий, углублений, вскрывшихся пузырей, которые, очевидно, образуются в результате протекания побочного процесса выделения кислорода на аноде при получении покрытия в условиях большой плотности тока. Данные дефекты, как и микротрещины, не имеют сквозного характера.

По данным РСМА, элементный состав поверхностного слоя покрытий толщиной 2–3 мкм относительно однороден и представлен свинцом и кислородом (табл. 2). Загрязняющих примесей в значительных количествах (превышающих предел обнаружения по элементному составу, порядка десятых долей мас. %) не обнаружено. Во всех покрытиях диоксида свинца обнаружен недостаток кислорода по отношению к стехиометрии PbO_2 , атомное отношение $O : Pb$ составляет от 1.44 до 1.78. Предположительно, данное отклонение от идеального стехиометрического отноше-

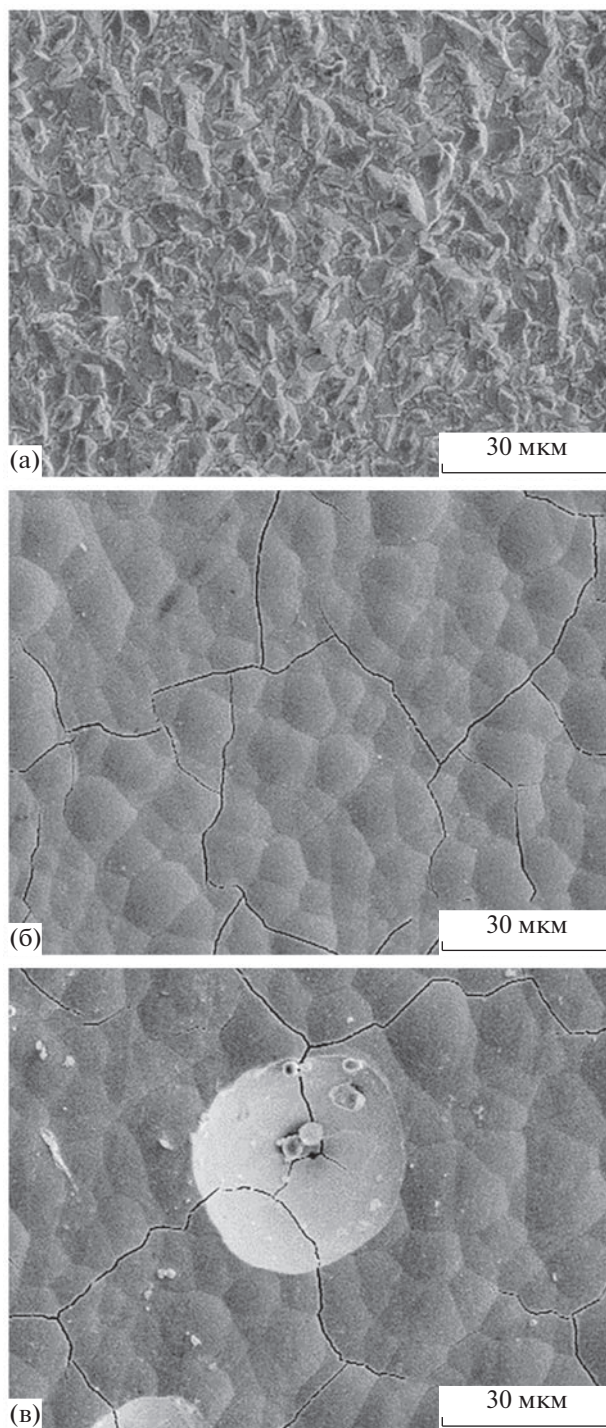


Рис. 2. Микрофотографии поверхности покрытий диоксида свинца, полученных по различным режимам: 1 (а), 2 (б), 3 (в).

ния связано с наличием поверхностных слоев измененного состава, содержащих оксиды свинца PbO , $PbO_{2-\delta}$, оксогидроксосоединения свинца. Дефицит кислорода, а также наличие молекул воды и гидроксид-ионов является известной осо-

Таблица 2. Элементный состав покрытий, полученных по различным режимам, по данным РСМА

Номер режима	Содержание, ат. %		Атомное отношение О : Pb
	Pb	O	
1	35.87–36.36	63.64–64.13	1.75–1.79
2	38.25–40.05	60.41–61.75	1.51–1.61
3	37.71–41.13	58.87–62.29	1.43–1.65

бенностью осажденных из водных растворов продуктов диоксида свинца [23].

Для анализа состава поверхностных слоев (порядка 10 нм) покрытий диоксида свинца применен метод РФЭС, результаты которого представлены в табл. 3.

По результатам РФЭС, элементный состав поверхности полученных покрытий представлен свинцом, кислородом и углеродсодержащими примесями. Загрязняющих примесей, содержащих другие элементы в количествах, превышающих предел обнаружения порядка 1 ат. %, не обнаружено. Во всех покрытиях диоксида свинца обнаружен избыток кислорода по отношению к стехиометрии PbO_2 , атомное отношение О : Pb составляет от 2.11 до 2.27. Данный результат находится в соответствии с литературными данными [15, 24, 25], согласно которым атомное отношение О : Pb в тонких поверхностных слоях составляет около 2.2, что объясняется наличием в составе поверхностных слоев гальванических покрытий диоксида свинца, осажденных из водных растворов, значительного количества адсорбированных гидроксогрупп и воды.

Результаты интерпретации химической природы кислородсодержащих соединений по полученным нами спектрам РФЭС также свидетельствуют о наличии в поверхностных слоях покрытий гидроксогрупп и воды, причем для покрытий, полученных при относительно малой плотности тока по режиму 1, характерно наименьшее содержание гидроксогрупп и воды.

По литературным данным [7, 15, 24, 25], роль гидроксогрупп и воды в процессах разряда электродов на основе PbO_2 и влияние наличия данных частиц на функциональные характеристики электродов являются дискуссионным. Концепция, предложенная научной группой Д. Павлова на основе исследований электрохимической системы свинец–серная кислота–диоксид свинца [23, 25–28], базируется на структурной модели электрода типа “кристалл–гель”. В этой модели наличие аморфной (гелевой) фазы, содержащей гидроксогруппы, обеспечивает перенос протонов при взаимодействии диоксида свинца и электролита в процессе разряда, что является критически важным для обеспечения высоких функциональ-

ных характеристик катода. Исходя из этих представлений, следует предположить, что наилучшими функциональными характеристиками должны обладать покрытия, полученные нами при относительно малой плотности тока (по режиму 1), однако использование диагностического принципа, базирующегося исключительно на данных РФЭС, для однозначного предсказания функциональных свойств электродов недостаточно.

Известно, что пористая структура электродов может существенно влиять на их функционирование в источниках тока, в том числе за счет увеличения площади истинной поверхности и смачиваемости электрода, снижения плотности тока и перенапряжения разряда [1], поэтому нанесенные покрытия диоксида свинца охарактеризованы одним из методов исследования пористой структуры материалов – ЭКП. Ранее была показана эффективность данного метода для количественного описания пористой структуры и выявления ее связи с другими физико-химическими свойствами различных материалов [14].

Результаты исследований образцов покрытий диоксида свинца методом ЭКП, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что в образце, полученном по режиму 1 (при малой анодной плотности тока), практически отсутствуют наноразмерные (с радиусом до 100 нм) и субмикронные поры (с радиусом менее 1000 нм). В образце, полученном по режиму 2 (при средней анодной плотности тока), регистрируется заметный объем нанопор (с радиусом до 100 нм). Их наибольший объем характерен для образца, полученного по режиму 3 (при высокой анодной плотности тока). В покрытиях всех трех образцов имеются в наличии крупные поры (порядка 1–10 мкм). Таким образом, данные ЭКП позволяют проследить изменения пористой структуры покрытий в зависимости от условий их нанесения: повышение плотности тока способствует увеличению доли нанопор, что, по-видимому, должно способствовать улучшению разрядных характеристик электродов с покрытиями диоксида свинца. Предположительно, наличие крупных пор также играет существенную роль в процессах смачивания электрода электролитом при активации резервного источника тока и распределения электролита по системе более мелких пор, находящихся в более глубоких слоях покрытия.

Предпосылкой для практического применения метода хронопотенциометрии как диагностического метода оценки качественных характеристик электродов является то, что существенный вклад в увеличение времени активации резервного источника тока при пониженных температурах может вносить замедление электрохимической реакции, что может быть выявлено при анализе переходного процесса при гальваноста-

Таблица 3. Результаты РФЭС для покрытий диоксида свинца, полученных по различным режимам

Энергия связи, эВ	Отнесение пиков элементов	Доля пика, %	Общее содержание элемента, ат. %	Атомное отношение О : Pb
Режим 1				
530.04	O1s (PbO ₂ + PbO)	10.18	34.71	2.17
530.77	O1s (плазмонные потери)	7.81		
531.66	O1s (ОН адсорбированная)	4.84		
532.69	O1s (H ₂ O адсорбированная + CO ₃)	5.74		
533.81	O1s (органические примеси)	3.3		
534.85	O1s (плазмонные потери)	2.84		
137.62	Pb4f(PbO _(1-x))	0.74	15.98	
138.06	Pb4f(основной пик PbO ₂)	3.93		
138.45	Pb4f(PbO)	1.58		
138.94	Pb4f(сателлитный пик PbO ₂)	9.73		
Режим 2				
529.78	O1s (PbO ₂ + PbO)	14.3	42.16	2.27
530.55	O1s (плазмонные потери)	8.24		
531.40	O1s (ОН адсорбированная)	6.82		
532.60	O1s (H ₂ O адсорбированная + CO ₃)	8.15		
533.70	O1s (органические примеси)	3.76		
534.80	O1s (плазмонные потери)	0.89		
137.84	Pb4f(основной пик PbO ₂)	6.36	18.63	
138.20	Pb4f(PbO)	0.19		
138.64	Pb4f(сателлитный пик PbO ₂)	12.08		
Режим 3				
529.61	O1s (PbO ₂ + PbO)	14.79	39.88	2.11
530.45	O1s (плазмонные потери)	8.11		
531.40	O1s (ОН адсорбированная)	8.09		
532.60	O1s (H ₂ O адсорбированная + CO ₃)	3.78		
533.70	O1s (органические примеси)	2.88		
534.80	O1s (плазмонные потери)	2.23		
137.50	Pb4f(основной пик PbO ₂)	4.44	18.86	
137.90	Pb4f(PbO)	3.13		
138.48	Pb4f(сателлитный пик PbO ₂)	11.29		

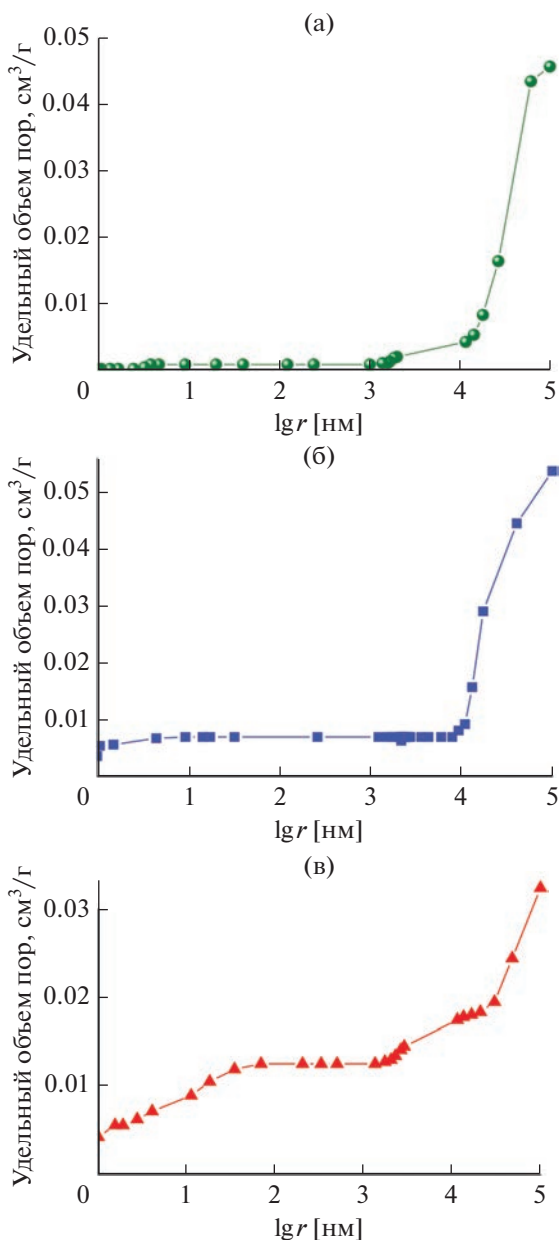


Рис. 3. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для покрытий диоксида свинца, полученных по различным режимам: 1 (а), 2 (б), 3 (в). r — эффективный радиус пор.

тическом разряде электрода. В случае замедления электрохимической реакции должно наблюдаться увеличение времени выхода электрода на рабочий потенциал при номинальном токе разряда и повышенные значения перенапряжения в начальный период переходного процесса [29].

На рис. 4 приведены хронопотенциометрические кривые электродов с покрытиями диоксида свинца, полученными по различным режимам, и

свинца при температурах $+25$ и -50°C . Из приведенных данных следует, что при температуре $+25^\circ\text{C}$ для всех электродов характерны малые абсолютные значения перенапряжения при разряде, составляющие 0.02 – 0.05 В, что позволяет спрогнозировать их удовлетворительное функционирование при разряде резервного источника тока при этой температуре.

При температуре -50°C абсолютные значения перенапряжения при разряде существенно увеличиваются, при этом обнаруживаются различия как в значениях перенапряжения для различных электродов, так и в характере изменения потенциала электродов во времени. Различия в характере переходного процесса при включении нагрузки при температуре -50°C для образцов электродов с покрытиями диоксида свинца иллюстрирует рис. 5, на котором представлены хронопотенциометрические кривые в увеличенном масштабе по оси времени. Для образца электрода с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 1 и характеризующимся по результатам ЭКП практическим отсутствием наноразмерных и субмикронных пор, наблюдаются большие абсолютные величины перенапряжения, достигающие 0.4 В и сохраняющиеся на протяжении всего времени разряда (кривая 2 на рис. 4а и кривая 1 на рис. 5). Хронопотенциометрическая кривая образца электрода с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 2 и содержащим относительно небольшую долю нанопор, характеризуется относительно большими абсолютными величинами перенапряжения и резким минимумом потенциала вскоре после начала разряда (кривая 2 на рис. 4б и кривая 2 на рис. 5). Абсолютная величина перенапряжения составляет 0.3 – 0.5 В и имеет максимальное значение при времени 0.8 с после подключения цепи нагрузки. Данный результат позволяет спрогнозировать возможное явление затяжной активации источника тока или провала напряжения (по принятой терминологии [30]) при включении нагрузочной цепи с задержкой по времени после его активации в случае комплектования резервных источников тока такими электродами. Относительно малыми абсолютными значениями перенапряжения, составляющими 0.1 – 0.3 В, характеризуется образец электрода с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 3 и обладающим самым большим удельным объемом нанопор. Для этого образца наблюдаются малые абсолютные значения перенапряжения в начальный период разряда и отсутствие резкого минимума потенциала электрода (кривая 2 на рис. 4в и кривая 3 на рис. 5). На основе представлений о связи перенапряжения с кинетическими параметрами электродного процесса следует

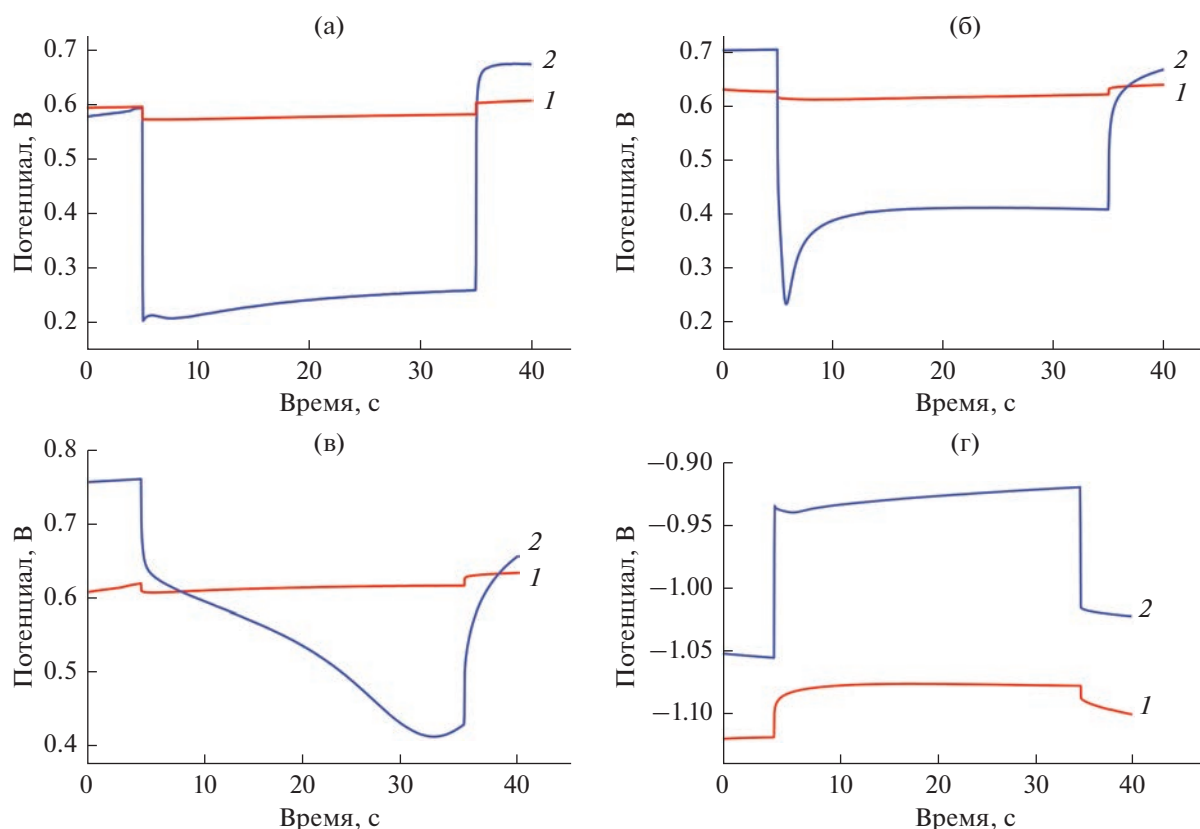


Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые для электродов с покрытиями диоксида свинца, полученными по режимам 1 (а), 2 (б), 3 (в), и свинца (г). Температура испытаний: +25 (1), –50°C (2).

предположить, что наибольшая скорость электродного процесса, реализуемого на покрытии диоксида свинца, полученном по режиму 3, благоприятна для обеспечения наименьшего времени активации резервного источника тока.

Для электрода с покрытием свинца при температуре –50°C величина перенапряжения составляет относительно небольшую величину, 0.14–0.18 В, что соответствует предположению о менее

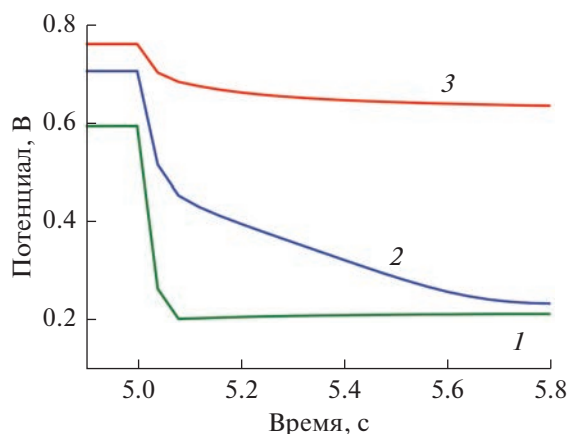


Рис. 5. Начальные участки хронопотенциометрических кривых для электродов с покрытиями диоксида свинца, полученными по режимам 1 (1), 2 (2), 3 (3) при температуре –50°C.

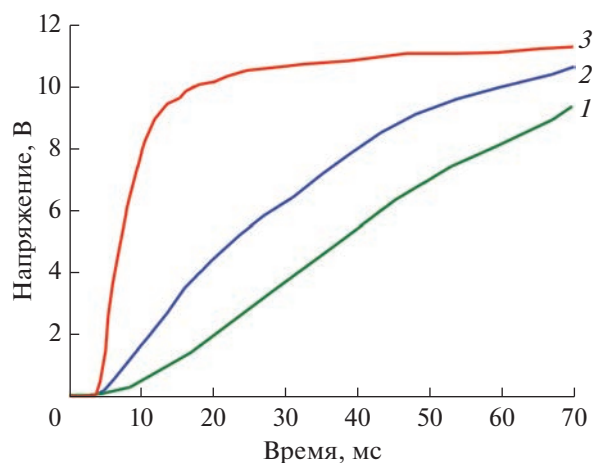


Рис. 6. Начальные участки кривых разряда опытных промышленных образцов резервного источника тока, изготовленных с применением покрытий диоксида свинца, полученных по режимам 1 (1), 2 (2), 3 (3) при температуре –50°C.

значительном вкладе перенапряжения на аноде в общее перенапряжение источника тока.

Испытания опытных образцов резервных источников тока на функционирование подтвердили высокие качественные характеристики катодов с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 3, и показали, что данное покрытие обеспечивает минимальное время активации источников тока при температуре -50°C , которое составляет менее 30 мс. Начальные участки кривых разряда резервного источника тока при его активации приведены на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что критическими параметрами качества электродов, применяемых в резервных источниках тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца, являются физико-химические свойства покрытий катодов (диоксид свинца), в особенности пористая структура покрытия. Для улучшения функциональных характеристик предпочтительно использование покрытий диоксида свинца с увеличенным удельным объемом нанопор. Показано, что для оценки применимости катодов для изготовления источников тока с минимальным временем активации целесообразно применение диагностического принципа, основанного на испытаниях катодов методом хронопотенциометрии при гальваностатическом разряде. Критерием оценки качества электродов является минимальное абсолютное значение перенапряжения при разряде и отсутствие выраженных минимумов потенциала электродов после начала разряда. Испытания опытных образцов малогабаритных резервных источников тока подтвердили достижение малых значений времени активации (менее 30 мс) с использованием катодов, соответствующих выявленным критериям качества.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве дополнительных материалов к данной статье приведены спектры РФЭС для исследованных объектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Ю.М. Сидорову и С.Г. Кокоревой за содействие в изготовлении опытных образцов электродов с гальваническими покрытиями.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc, 2015. 400 p.
2. Голембиовский, В.С., Есиев, Р.У., Колпашников, Ю.В., Павленков, А.Б., Чижевский, О.Т. Энергосодержащий источник тока. *Пат.* 2487313 (Россия), 2012. [Golembiovskij, V.S., Esiev, R.U., Kolpashnikov, J.V., Pavlenkov, A.B., and Chizhevskij, O.T., Energy-containing source of current, *Patent* 2487313 (Russia), 2012.]
3. Кузнецов, Н.С. Ампульный химический источник тока для артиллерийских боеприпасов. *Пат.* 2708770 (Россия), 2019. [Kuznetsov, N.S., Ampoule chemical source of current for artillery ammunition, *Patent* 2708770 (Russia), 2019.]
4. Hein, R., Aktivierbare Batterie, *Patent* 102019002504 (Deutschland), 2019.
5. Brickwedde, L.H., Properties of Aqueous Solutions of Perchloric Acid, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1949, vol. 42, p. 309.
6. Терешин, А.И., Токарев, В.А., Удовиченко, В.Н., Пинчуков, З.Н., Баклашов, Д.И., Крюков, А.В., Апухтина, Н.Б., Иванишин, А.А. Ампульный источник тока. *Пат.* 2728089 (Россия), 2020. [Tereshin, A.I., Tokarev, V.A., Udovichenko, V.N., Pinchukov, Z.N., Baklashov, D.I., Kryukov, A.V., Apukhtina, N.B., and Ivanishin, A.A., Ampoule current source. *Patent* 2728089 (Russia), 2020.]
7. Шпекина, В.И. Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле. *Дис. ... канд. техн. наук*. Саратов: ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», 2016. 136 с. [Shpekina, V.I., Development of technology of electrodeposition of lead dioxide onto various substrates in ultrasouic field. *Dissertation*. Saratov: The Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (in Russian), 2016, 136 p.]
8. Шпекина, В.И., Савельева, Е.А., Горбачева, Е.Ю., Соловьева, Н.Д. Положительный электрод для резервного источника тока. *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14. С. 214. [Shpekina, V.I., Savelieva, E.A., Gorbacheva, E.Y., and Solov'eva, N.D., Positive electrode for reserve chemical current source, *Elektrokhim. Energetika* (in Russian), 2014, vol. 14, p. 214.]
9. Горбачев, Н.В. Технология формирования анодных слоев электродов резервных источников тока с хлорной кислотой. *Дис. ... канд. техн. наук*. Саратов: ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», 2011. 127 с. [Gorbachev, N.V., Technology of formation of anode layers of electrodes of reserve current sources with chloric acid. *Dissertation*. Saratov: The Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (in Russian), 2011, 127 p.]
10. Горбачев, Н.В., Горбачева, Е.Ю., Соловьева, Н.Д., Краснов, В.В. Анодное поведение электролитически осажденных свинца и цинка в растворе хлорной кислоты и возможность их использования в качестве анодов в резервных источниках тока. *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11. С. 154. [Gorbachev, N.V., Gorbacheva, E.Yu., Solov'eva, N.D., and Krasnov, V.V., Anode behavior in chloric acid solu-

- tion of electrolytically deposited lead and zinc and feasibility of their use as anodes in reserve current sources, *Elektrokhim. Energetika* (in Russian), 2011, vol. 11, p. 154.]
11. Горбачев, Н.В., Горбачева, Е.Ю., Соловьева, Н.Д., Краснов, В.В., Федоров, Ф.С. Влияние предварительной обработки поверхности на электрохимические характеристики свинцового покрытия. *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2011. № 4(49). Выпуск 1. С. 83. [Gorbachev, N.V., Gorbacheva, E.Yu., Solov'eva, N.D., Krasnov, V.V., and Fedorov, F.S., Surface pretreatment influence on lead coatings electrochemical characteristics, *Vestnik Saratov. gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* (in Russian), 2011, no. 4(49), issue 1, p. 83.]
 12. *ГОСТ 9.305—84*. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: межгосударственный стандарт: издание официальное. Москва: ИПК Изд-во стандартов, 2003. [GOST 9.305—84. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2003.]
 13. *ГОСТ 9.302—88*. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: межгосударственный стандарт: издание официальное. Москва: ИПК Изд-во стандартов, 2001. [GOST 9.302—88. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2001.]
 14. Вольфович, Ю.М., Пономарев, Ив.И., Сосенкин, В.Е., Пономарев, И.И., Скупов, К.М., Разоренов, Д.Ю. Исследование пористой структуры нановолокнистых электроспиннинговых материалов на основе полиакрилонитрила методом эталонной контактной порометрии. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 1. С. 100. [Vol'fkovich, Yu.M., Ponomarev, Iv.I., Sosenkin, V.E., Ponomarev, I.I., Skupov, K.M., and Razorenov, D.Yu., A porous structure of nanofiber electrospun polyacrylonitrile-based materials: a standard contact porosimetry study, *Prot. Met. Phys. Chem.*, 2019, vol. 55, p. 195.]
 15. Velichenko, A.B., Amadelli, R., Baranova, E.A., Girenko, D.V., and Danilov, F.I., Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 527, p. 56.]
 16. Mahalingam, T., Velumani, S., Raja, M., Thanikaikarasan, S., Chu, J.P., Wang, S.F., and Kim, Y.D., Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films, *Mater. Charact.*, 2007, vol. 58, p. 817.]
 17. Михайленко, В.Г., Антонов, А.В. Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2014. Т. 22. № 2. С. 29. [Mykhaylenko, V.G. and Antonov, A.V., A Study of the electrodeposition of lead dioxide from alkaline baths — Deposition process and coating quality, *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* (in Russian), 2014, vol. 22, no. 2, p. 29.]
 18. Гиренко, Д.В., Груздева, Е.В. Физико-химические свойства диоксида свинца, осажденного из метансульфонатного электролита. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2011. № 4(1). С. 129. [Girenko, D.V. and Gruzdeva, E.V., Physico-chemical properties of lead dioxide deposited from methanesulfonate electrolyte, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* (in Russian), 2011, no. 4(1), p. 129.]
 19. Li, X., Pletcher, D., and Walsh, F.C., Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, p. 3879.
 20. Xu, H., Li, J., Yan, W., and Chu, W., Preparation and characterization of titanium based PbO₂ electrodes doped with some common elements, *Rare Met. Mater. Eng.*, 2013, vol. 42, p. 885.
 21. Li, Q., Zhang, Q., Cui, H., Ding, L., Wei, Z., and Zhai, J., Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of Rhodamine B, *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 228, p. 806.
 22. Girenko, D.V., Velichenko, A.B., Mahe, E., and Devilliers, D., Electrodeposition of thin electrocatalytic PbO₂ layer on fluorine-doped tin oxide substrates, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 712, p. 194.
 23. Pavlov, D. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology: A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on the Product*, 2nd Ed., Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2017. 720 p.
 24. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., and Amadelli, R., Bi-doped PbO₂ anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, p. 332.
 25. Лукьяненко, Т.В., Шмычкова, О.Б., Величенко, А.Б. Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2015. Т. 3 (101). С. 23. [Luk'yanenko, T.V., Shmychkova, O.B., and Velichenko, A.B., The influence of ionic dopants on PbO₂ electrodeposition from methanesulfonate electrolytes, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* (in Russian), 2015, vol. 3 (101), p. 23.]
 26. Pavlov, D., Balkanov, I., Halachev, T., and Rachev, P., Hydration and amorphization of active mass PbO₂ particles and their influence on the electrical properties of the lead-acid battery positive plate, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 3189.
 27. Pavlov, D., The lead-acid battery lead dioxide active mass: A gel—crystal system with proton and electron conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, p. 3075.
 28. Pavlov, D., Influence of crystal and gel zones on the capacity of the lead dioxide active mass, *J. Power Sources*, 1992, vol. 40, p. 169.
 29. Vetter, K.J., *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 1961. 698 S.
 30. *ГОСТ Р 58593—2019*. Источники тока химические. Термины и определения: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное. Москва: Стандартинформ, 2019. [GOST R 58593—2019. Primary and secondary cells and batteries. Vocabulary: national standard of the Russian Federation: official publication (in Russian). Moscow, 2019.]

УДК 544.31:546.57'23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Ag_8GeTe_6 И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ Ag^+ -ПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

© 2023 г. А. Дж. Амирасланова^а, А. Т. Мамедова^а, С. З. Имамалиева^{б, *}, И. Дж. Алвердиев^а,
Ю. А. Юсибов^а, М. Б. Бабанлы^{б, с}

^аГянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

^бИнститут катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^сБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2023 г.

После доработки 12.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Измерением ЭДС концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 в интервале температур 300–400 К изучены термодинамические свойства соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции серебра в сплавах. На основании данных по твердофазным равновесиям в системе Ag-Ge-Se-Te определены потенциалообразующие реакции, ответственные за эти парциальные молярные функции и вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов составов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}$, $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2$, $\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4$ и $\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5$.

Ключевые слова: теллурид серебра-германия, фазовая диаграмма, твердые растворы, термодинамические функции, метод ЭДС, твердый электролит Ag_4RbI_5

DOI: 10.31857/S0424857023120034, EDN: EJTKKK

1. ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды на основе серебра и меди находятся в центре внимания исследователей как экологически безопасные функциональные материалы, обладающие термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами [1–6]. Среди этих материалов важное место занимают соединения семейства аргриродитов с общей формулой $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{IV}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) и фазы на их основе [7–13], которые помимо указанных свойств также обладают ионной проводимостью по катионам Cu^+ и Ag^+ и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии – в твердотельных батареях, дисплеях и др. [14–21]. По мнению авторов [19–21], наличие смешанной электронно-ионной проводимости является одним из весомых факторов, положительно влияющих на термоэлектрические характеристики указанных материалов.

Эффективное решение вопросов разработки методов направленного синтеза сложных фаз требует глубокого термодинамического анализа этих процессов и проведения соответствующих термодинамических расчетов. Для обеспечения этих расчетов важно наличие надежных взаимосогласованных комплексов термодинамических данных для веществ, участвующих в рассматриваемых процессах [22, 23].

Для термодинамического исследования неорганических систем широко применяется метод электродвижущих сил (ЭДС), который, являясь равновесным методом химической термодинамики, позволяет органически сочетать исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств [23–26]. Различные модификации этого метода успешно используются при термодинамических исследованиях сложных халькогенидов металлов [23–30]. Термодинамические данные, полученные методом ЭДС, помимо внутренней согласованности в рамках отдельной фазы, характеризуются также взаимосогласованностью их значений для всех фаз системы и с фазовой диаграммой [23, 24].

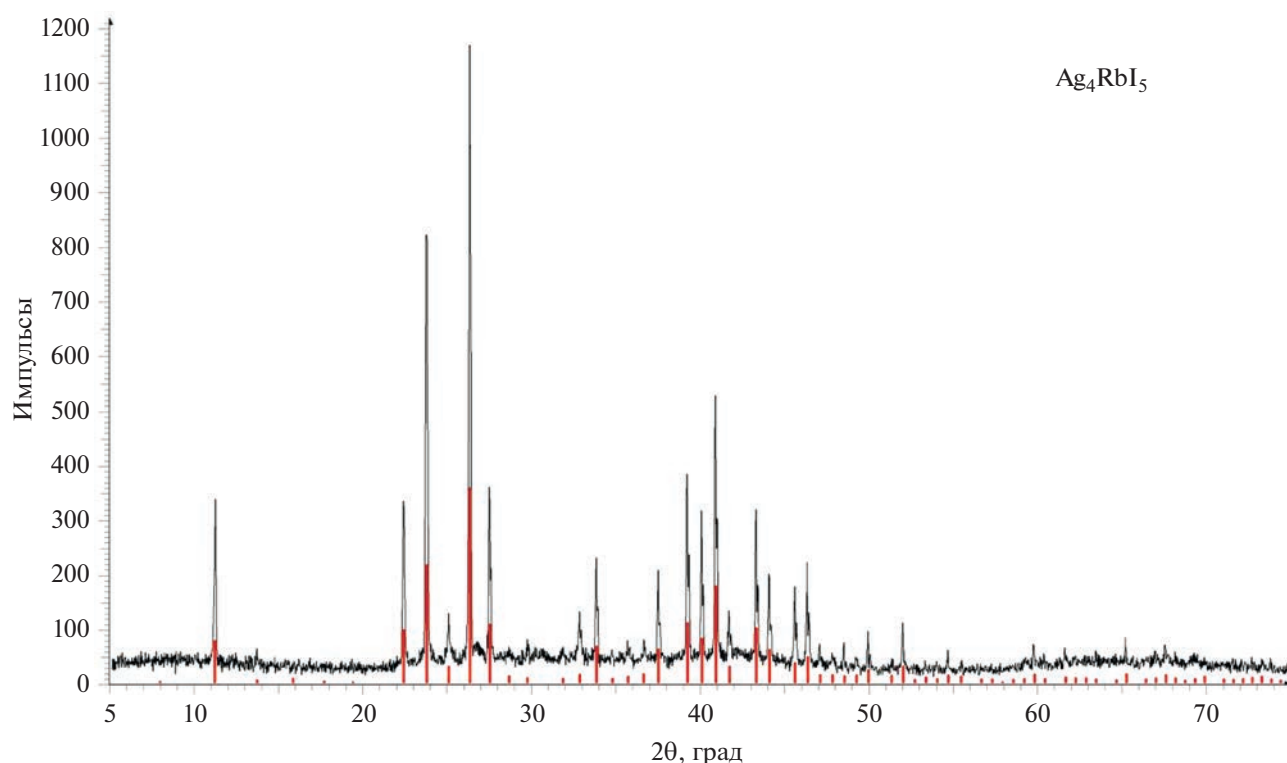


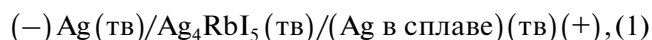
Рис. 1. Порошковая дифрактограмма соединения Ag_4RbI_5 .

Наличие суперионных проводников с чистой Cu^+ - и Ag^+ -проводимостью открывает широкие возможности для термодинамического исследования сложных халькогенидов серебра и меди методом ЭДС с твердым электролитом [24–26]. В работах [31–40] представлены результаты подобных исследований ряда сложных халькогенидов меди и серебра.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$, представляющих значительный интерес как экологически безопасные термоэлектрики и смешанные ионно-электронные проводники [8, 16].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термодинамического исследования соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ нами были составлены концентрационные цепи типа



в которых электролитом служил твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре [26].

Твердый электролит Ag_4RbI_5 синтезировали из химически чистых RbI и AgI по методике, описанной в [24, 38]: стехиометрическую смесь исходных йодидов расплавили в кварцевой ампуле в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) и затем быстро охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении расплав кристаллизуется в мелкозернистое и микроскопически однородное тело. Последующий отжиг при 400 К в течение 200 ч приводит к полной гомогенизации Ag_4RbI_5 .

Однофазность синтезированного соединения проверяли методом порошковой рентгенографии. Порошковые дифрактограммы снимали на приборе Bruker D2 Phaser с $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением. Индицирование рентгенограмм проводили с помощью программного обеспечения Topas V3.0.

Как видно из рис. 1, дифракционная картина синтезированного образца идентична с литературными данными, а вычисленный период кубической решетки ($a = 1.1238$ нм, пр. гр. $P4_132$) практически совпадает с результатами [41]. Затем из цилиндрического слитка (диаметр ~ 1 см) синтезированного Ag_4RbI_5 вырезали таблетки толщиной 4–6 мм, которые использовали как твердый электролит в цепях типа (1). В качестве электрода сравнения использовали пластинку из металлического серебра высокой степени чистоты, а анодов – равновесные сплавы системы Ag-Ge-Se-Te . Составы сплавов-анодов, а также условия их

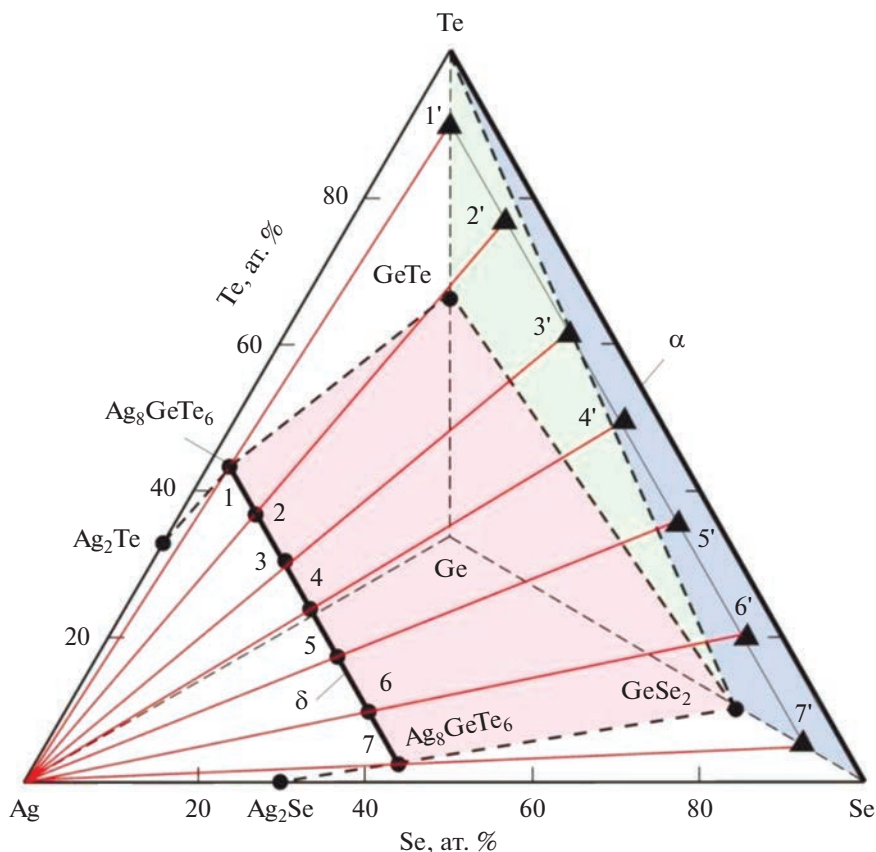


Рис. 2. Фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Ag–Ge–Se–Te при комнатной температуре. Окрашенные плоскости – фазовые области $\text{GeSe}_2\text{–Te–Se}$ (синий цвет), $\text{GeSe}_2\text{–GeTe–Te}$ (зеленый цвет), $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{–Ag}_8\text{GeSe}_6\text{–GeSe}_2\text{–GeTe}$ (розовый цвет). Красные прямые – лучевые линии от угла Ag, проходящие через различные составы.

синтеза и термического отжига выбирали, исходя из данных по фазовым равновесиям в указанной системе.

На рис. 2 представлен фрагмент схематической диаграммы твердофазных равновесий системы Ag–Ge–Se–Te, построенный с учетом данных [6, 42–45]. Согласно [42], в системе Ge–Se–Te диселенид германия имеет коннодные связи с GeTe и элементарным теллуrom. С другой стороны, бинарная система Te–Se характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [44] (на рис. 1, α -фаза). Таким образом, в системе Ge–Se–Te имеются трехфазная $\text{GeTe} + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$ (зеленая область) и двухфазная $\text{GeSe}_2 + \alpha$ (синяя область) области. Прямая 1–7 отражает разрез $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{–Ag}_8\text{GeSe}_6$, на котором образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ (δ -фаза) [45]. Промежуточные точки 2, 3, ..., 6 на этой прямой соответствуют различным составам δ -фазы.

Известно [24–26], что при термодинамических исследованиях фаз в гетерогенных системах методом ЭДС в качестве анодов используются,

как правило, сплавы из определенных гетерогенных областей на фазовой диаграмме. С учетом этого, составы сплавов-анодов выбраны нами таким образом, чтобы они находились на лучевых прямых, исходящих из угла Ag (левый электрод цепей типа (1)) концентрационного тетраэдра и проходящих через определенные составы δ -фазы (точки на прямой 1–7).

Учитывая вышеизложенное, для приготовления сплавов – анодов цепей типа (1) нами из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Ag_8GeTe_6 и Ag_8GeSe_6 были синтезированы образцы δ -фазы различных составов с добавлением 2–3 ат. % избытка элементарных селена и теллура высокой степени чистоты. При этом селен и теллур взяты в таких соотношениях, чтобы составы образцов находились на указанных лучевых линиях вблизи точек 1–6. Методика синтеза и результаты РФА исследуемых сплавов приведены в нашей предыдущей работе [45], посвященной синтезу и идентификации твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$.

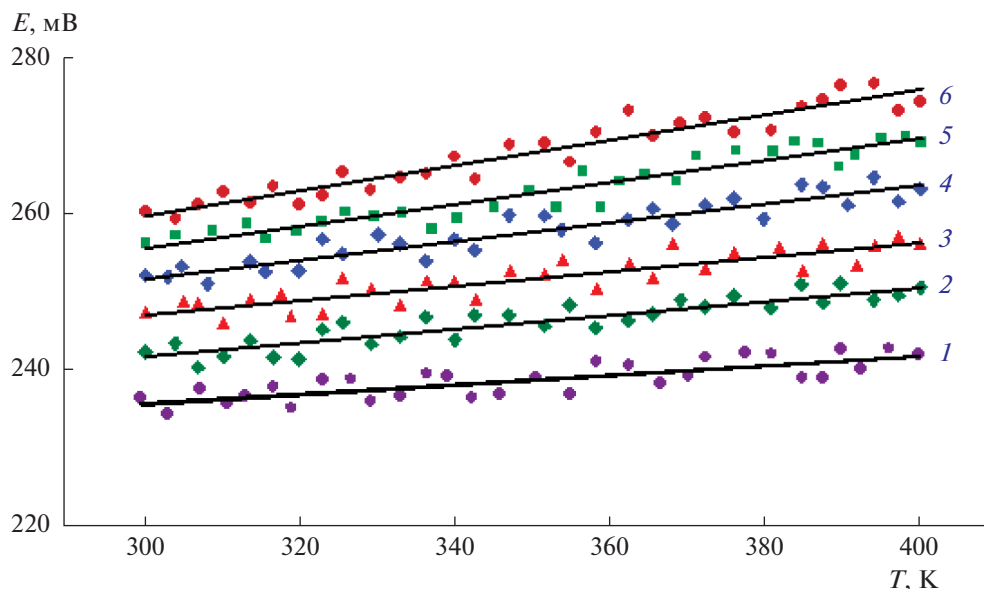


Рис. 3. Температурная зависимость ЭДС для δ -фазы различных составов в интервале температур 300–400 К. 1 – Ag_8GeTe_6 ; 2 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}$; 3 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2$; 4 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3$; 5 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4$; 6 – $\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5$.

Синтез проводили сплавлением в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при температурах, на ~ 50 К превышающих температуры ликвидуса [45]. Полученные литые неомогенизированные образцы подвергали длительному ступенчатому термическому отжигу при 700 К (500 ч) и 400 К (100 ч).

Для приготовления анодов отожженные сплавы перетирали в порошок, а затем запрессовывали в виде таблеток массой ~ 0.5 г. Была собрана электрохимическая ячейка конструкции [24, 38], которую вакуумировали, наполнили аргоном до давления ~ 40 кПа и поместили в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления, где она термостатировалась при температуре ~ 380 К в течение 3 суток. Температуру ячейки измеряли хромель-алюмельевыми термопарами и ртутным термометром с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

ЭДС измеряли с помощью цифрового вольтметра марки Keithley 2100 6½ в интервале температур 300–400 К. Первые равновесные значения были получены после термостатирования ячейки в вышеуказанных условиях, а последующие — через каждые 4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 0.5 мВ, независимо от направления изменения температуры.

Обратимость составленных концентрационных цепей типа (1) и воспроизводимость результатов контролировали методом РФА, а также измерением масс электродов и электролита до и по-

сле измерений ЭДС. При этом составы и массы электродов в ходе эксперимента оставались практически постоянными, что подтверждает отсутствие взаимодействия между электролитом и электродами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены данные измерений ЭДС цепей типа (1). Как видно, численные значения ЭДС увеличиваются с повышением концентрации селена в твердых растворах и для каждого образца температурная зависимость ЭДС носит линейный характер. Учитывая это, для проведения термодинамических расчетов экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа

$$E = a + bT \pm t \left[(S_E^2/n) + S_b^2(T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

рекомендованного в современной термодинамической литературе [25, 26]. В уравнении (2) n — число пар значений E и T ; S_E и S_b — дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b соответственно; $\bar{T}$ — средняя абсолютная температура, t -критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек $n \geq 20$ критерий Стьюдента $t \leq 2$.

Полученные уравнения типа (2) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Уравнения температурных зависимостей ЭДС для фаз $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов в интервале температур 300–400 К

Фаза	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(T)$
Ag_8GeTe_6	$217.59 + 0.0608T \pm 2 \left[\frac{2.02}{30} + 7.3 \times 10^{-5}(T - 349.8)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}$	$214.87 + 0.0896T \pm 2 \left[\frac{1.62}{30} + 5.8 \times 10^{-5}(T - 350.0)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2$	$213.53 + 0.1120T \pm 2 \left[\frac{1.80}{30} + 6.5 \times 10^{-5}(T - 350.1)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3$	$216.29 + 0.1186T \pm 2 \left[\frac{2.01}{30} + 7.2 \times 10^{-5}(T - 349.7)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4$	$213.54 + 0.1404T \pm 2 \left[\frac{1.92}{30} + 7.0 \times 10^{-5}(T - 352.9)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5$	$211.24 + 0.1617T \pm 2 \left[\frac{2.14}{30} + 7.7 \times 10^{-5}(T - 350.0)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 2. Парциальные молярные функции серебра в сплавах $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ при 298 К

Фаза	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
	кДж моль ⁻¹		
Ag ₈ GeTe ₆	22.74 ± 0.05	21.00 ± 0.29	5.84 ± 0.82
Ag ₈ GeTe ₅ Se	23.31 ± 0.04	20.73 ± 0.26	8.64 ± 0.74
Ag ₈ GeTe ₄ Se ₂	23.83 ± 0.05	20.60 ± 0.27	10.81 ± 0.78
Ag ₈ GeTe ₃ Se ₃	24.28 ± 0.05	20.87 ± 0.29	11.44 ± 0.82
Ag ₈ GeTe ₂ Se ₄	24.64 ± 0.05	20.60 ± 0.29	13.54 ± 0.81
Ag ₈ GeTeSe ₅	25.04 ± 0.05	20.38 ± 0.30	15.61 ± 0.85

Из данных табл. 1 по термодинамическим соотношениям [25, 26]

$$\Delta\bar{G}_{\text{Ag}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Ag}} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa, \quad (4)$$

$$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \quad (5)$$

вычислены относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия серебра в сплавах (табл. 2).

Для расчета интегральных термодинамических функций соединения Ag_8GeTe_6 и фаз $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов нами использован фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Ag-Ge-Te-Se (рис. 1). Как видно из рис. 1, парциальные молярные величины серебра в Ag_8GeTe_6 являются термодинамическими функциями потенциалообразующей реакции [26]



Тогда стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования соединения Ag_8GeTe_6 могут быть вычислены по соотношению

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_6) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeTe}), \quad (6)$$

где $Z \equiv G, H$, а стандартная энтропия по

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_6) = 8[\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + S^0(\text{Ag})] + 5S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeTe}). \quad (7)$$

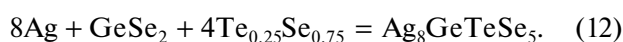
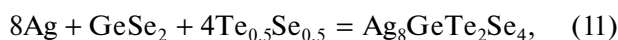
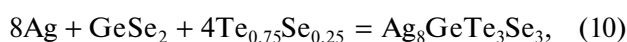
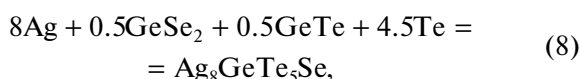
Результаты расчетов по уравнениям (6) и (7) приведены в табл. 3.

С другой стороны, согласно рис. 1, сплавы, находящиеся по составу на лучевой линии 2–2', имеют фазовый состав $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se} + \text{GeTe} + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$, а на линии 3–3' – фазовый состав $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$. Сплавы на линиях 4–4', 5–5' и 6–6' трехфазны: $\delta + \text{GeSe}_2 + \alpha$. Указанные равновесные фазовые составы сплавов позволяют составить уравнения потенциалообразующих

Таблица 3. Стандартные интегральные термодинамические функции соединений GeSe_2 , GeTe , Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$

Фаза	$\Delta_f G^0$ (298 K)	$\Delta_f H^0$ (298 K)	$\Delta_f S^0$ (298 K)	S^0 (298 K)	Источник
	кДж моль ⁻¹		Дж К ⁻¹ моль ⁻¹		
GeTe	52.87 ± 0.09	49.5 ± 0.4	11.3 ± 1.0	91.1 ± 1.4	[47]
GeSe ₂	101.3 ± 2.9	102.3 ± 2.6	—	112.6 ± 3.4 [46]	[53]
Ag ₈ GeTe ₆	234.8 ± 0.5	217.5 ± 2.7	58.0 ± 7.6	726.0 ± 10.0	Наст. раб.
	266 ± 2	221 ± 1	150 ± 2	—	[37]
Ag ₈ GeTe ₅ Se	263.6 ± 1.9	241.7 ± 3.6	73.5 ± 8.5	734.2 ± 10.2	Наст. раб.
Ag ₈ GeTe ₄ Se ₂	291.9 ± 3.3	267.1 ± 4.8	83.2 ± 10.1	737.5 ± 11.5	Наст. раб.
Ag ₈ GeTe ₃ Se ₃	301.1 ± 3.4	269.3 ± 4.9	106.7 ± 10.2	753.7 ± 11.8	Наст. раб.
Ag ₈ GeTe ₂ Se ₄	305.3 ± 3.4	267.1 ± 5.0	128.1 ± 10.2	767.2 ± 11.7	Наст. раб.
Ag ₈ GeTeSe ₅	307.2 ± 3.4	265.4 ± 5.0	140.2 ± 10.8	772.8 ± 12.5	Наст. раб.
β-Ag ₈ GeSe ₆	304.9 ± 3.6	270.7 ± 4.2	114.7 ± 12.1	740.9 ± 13.8	[39]

реакций для δ -твердых растворов соответствующих составов:



Согласно уравнениям (8)–(12), стандартные термодинамические функции образования твердых растворов вычислены по соотношениям

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + 0.5\Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 0.5\Delta_f Z^0(\text{GeTe}), \quad (13)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2), \quad (14)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}), \quad (15)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}), \quad (16)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75}), \quad (17)$$

а стандартные энтропии –

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + 4.5S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 0.5S^0(\text{GeTe}), \quad (18)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + 4S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeSe}_2), \quad (19)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}), \quad (20)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}), \quad (21)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75}). \quad (22)$$

При расчетах по уравнениям (6), (7), (13)–(22) были использованы рекомендуемые в современной справочной литературе значения стандартных энтропий серебра и теллура ($S^0(\text{Ag}) = 42.55 \pm 0.13$ Дж моль⁻¹ К⁻¹; $S^0(\text{Te}) = 49.50 \pm 0.21$ Дж моль⁻¹ К⁻¹) [46], а также стандартные термодинамические функции соединений GeTe и GeSe_2 (табл. 3). Для GeTe были использованы стандартные термодинамические функции, определенные недавно методом ЭДС [47], которые хорошо согласуются с данными более ранних работ [48, 49] и рекомендованными в справочниках [50–52]. Стандартные теплота образования и энтропия соединения GeSe_2 заимствованы из [53] и [46] соответственно, а его стандартная свободная энергия Гиббса образования рассчитана нами на основании этих данных по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

В потенциалобразующих реакциях (10)–(12) участвуют α -твердые растворы составов $\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$, $\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$. Согласно [54], теплота смешения этих твердых растворов с точностью ± 1 кДж равна нулю, т.е. они близки к иде-

альному. Поэтому при расчетах по соотношениям (15)–(17) и (20)–(22) энтропия и свободная энергия Гиббса смешения α -фазы вычислены по соотношениям

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \quad (23)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]. \quad (24)$$

При расчетах погрешности вычислены методом накопления ошибок.

В табл. 3 также представлены значения стандартных термодинамических функций Ag_8GeTe_6 [37], полученные методом со стеклообразным твердым электролитом с Ag^+ -проводимостью и $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ [39]. Как видно, наши данные по свободной энергии Гиббса образования Ag_8GeTe_6 отличаются от [37] на 12%, а по энтальпии образования — практически совпадают. В то же время значения энтропии образования существенно отличаются. По нашему мнению, эти расхождения связаны с тем, что в [37] и нами при расчетах использованы различные термодинамические данные для GeTe. Авторы [37] использовали значение $\Delta_f S^0(298\text{ K}) = 19.4\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$, полученное ими косвенным путем из данных измерений ЭДС в системе Ag–Ge–Te. Это значение существенно выше использованных нами (табл. 3) и рекомендованных в современных справочниках [46, 50, 51].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые взаимосогласованные комплексы термодинамических данных для соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов, полученные методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия серебра в сплавах. На основании литературных данных был построен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Ag–Ge–Te–Se, который позволил определить потенциалобразующие реакции, ответственные за указанные парциальные молярные величины. С использованием полученных уравнений потенциалобразующих реакций вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартная энтропия соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов, представляющих интерес как потенциальные термоэлектрики и смешанные ионно-электронные проводники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджан-

ской Республики (грант EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Ed. by Ahluwalia, G.K. Cham, Switzerland, Springer, 2016. 461 p.
2. *Chalcogenides: Advances in Research and Applications*. Ed. Woodrow P. New-York. Nova, 2018. 111 p.
3. *Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond*. Ed. By Liu, X., Lee, S., Furdyna, J.K., Luo, T., and Zhang, Y.-H. Elsevier, 2019. 385 p.
4. Scheer, R. and Schock, H.-W., *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH, 2011. 384 p.
5. Alonso-Vante, N., *Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions*. Springer Cham, 2018. 226 p.
6. Бабанлы, М.Б., Юсиров, Ю.А., Абишев, В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*, Баку: изд. БГУ, 1993. 342 с. [Babanly, M.B., Yusirov Yu.A., and Abishev, V.T., *Ternary chalcogenides on the base of copper and silver* (In Russian), Baku: BGU, 1993. 342 p.]
7. Lin, S., Li, W., and Pei, Y., Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Materials Today*, 2021, vol. 48, p. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
8. Fujikane, M., Kurosaki, K., Muta, H., and Yamanaka, Sh., Thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6 , *J. Alloys Compd.*, 2005, vol. 396 (1–2), p. 280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.038>
9. Jiang, Q., Li, S., Luo, Y., Xin, J., Li, S., Li, W., and Yang, J., Ecofriendly highly robust Ag_8SiSe_6 -based thermoelectric composites with excellent performance near room temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12(49), p. 54653. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
10. Fan, Y., Wang, G., Wang, R., Zhang, B., Shen, X., Jiang, P., Zhang, X., Gu, H., Lu, X., and Zhou, X., Enhanced thermoelectric properties of *p*-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 822, p. 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
11. Semkiv, H., Ilchuk, N., and Kashuba, A., Photoluminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite, *Low Temp. Phys.*, 2022, vol. 48 (1), p. 12. <https://doi.org/10.1063/10.0008957>
12. Yeh, L.-Y. and Cheng, K.-W., Modification of Ag_8SnS_6 Photoanodes with Incorporation of Zn Ions for Photo-Driven Hydrogen Production, *Catalysts*, 2021, vol. 11(3), p. 363. <https://doi.org/10.3390/catal11030363>
13. Yang, M., Shao, G., Wu, B., Jiang, J., Liu, S., and Huimin, L., Irregularly Shaped Bimetallic Chalcogenide Ag_8SnS_6 Nanoparticles as Electrocatalysts for Hydro-

- gen Evolution, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4(7), p. 6745.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00769>
14. Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*, Т. 1. изд. С.-Петерб. ун-та: 2000, 616 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics* (In Russian), vol. 1, Sankt-Petersburg, 2000, 616 p.]
15. Li, L., Liu, Y., Dai, J., Hong, A., Zeng, M., Yan, Z., Xu, J., Zhang, D., Shan, D., Liu, S., Ren, Zh., and Liu, J.-M., High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag_8SnSe_6 , *J. Mater. Chem. C*, 2016, vol. 4, p. 5806.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00810K>
16. Sardarly, R.M., Ashirov, G.M., Mashadiyeva, L.F., Aliyeva, N.A., Salmanov, F.T., Agayeva, R.Sh., Mamedov, R.A., and Babanly, M.B., Ionic conductivity of the Ag_8GeSe_6 compound, *Mod. Phys. Lett. B*, 2022.
<https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
17. Studenyak, I.P., Pogodin, A.I., Studenyak, V.I., Izai, V.Y., Filep, M.J., Kokhan, O.P., and Kúš, P., Electrical properties of copper- and silver-containing superionic $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ mixed crystals with argyrodite structure, *Solid State Ion.*, 2020, vol. 345, p. 115183.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
18. Lin, Y., Fang, S., Su, D., and Brinkman, K.S. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic–electronic conductors, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6(1), p. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7824>
19. Heep, B.K., Weldert, K.S., Krysiak, Y., Day, T.W., Zeier, W.G., Kolb, U., Snyder, G.J., and Tremel, W., High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite Ag_8SiSe_6 , *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29(11), p. 4833.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
20. Li, W., Lin, S., Ge, B., Yang, J., Zhang, W., and Pei, Y., Low Sound Velocity Contributing to the High Thermoelectric Performance of Ag_8SnSe_6 , *Adv. Sci.*, 2016, vol. 3(11), p. 1600196.
<https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
21. Weldert, K.S., Zeier, W.G., Day, T.W., Panthofer, M., Snyder, G.J., and Tremel, W., Thermoelectric transport in Cu_7PSe_6 with high copper ionic mobility, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, 12035.
<https://doi.org/10.1021/ja5056092>
22. Matsushita, T. and Mukai, K. *Chemical Thermodynamics in Materials Science: From Basics to Practical Applications*, 2018, Singapore: Springer, 257 p.
23. Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z., Tagiyev, D.B., and Yusibov, Yu.A., Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64(13), p. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
24. Babanly, M.B., Yusibov, Y.A., and Babanly, N.B., *The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in several systems*. Ed. Kara, S., Intechweb.Org. 2011, p. 57.
25. Морачевский, А.Г., Воронин, Г.Ф., Гейдерих, В.А., Куценко, И.Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: ИЦК “Академкнига”, 2003. 334 с. [Morachevsky, A.G., Voronin, G.F., Geiderich, V.A., and Kutsenok, I.B. *Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metal systems* (in Russian), М.: ICC “Akademkniga”, 2003, 334 p.]
26. Бабанлы, М.Б., Юсиров, Ю.А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку, Элм, 2011, с.306. [Babanly, M.B. and Yusibov, Yu.A., *Electrochemical methods in the thermodynamics of inorganic systems* (in Russian), Baku: Elm, 2011, p. 306.]
27. Osadchii, E.G., Korepanov, Ya.I., and Zhdanov, N.N., A multichannel electrochemical cell with glycerin-based liquid electrolyte, *Instrum. Exp. Tech.*, 2016, vol. 59, no. 2, p. 302.
<https://doi.org/10.1134/S0020441216010255>
28. Kristavchuk, A.V., Zabolotskaya, A.V., Voronin, M.V., Chareev, D.A., and Osadchii, E.G., Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe_2) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell, *Phys. Chem. Miner.*, 2021, vol. 48, p. 16.
<https://doi.org/10.1007/s00269-021-01141-x>
29. Hasanova, G.S., Aghazade, A.I., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Y.A., and Babanly, M.B., Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of Bi–Se system, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2021, vol. 147, p. 6403.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
30. Imamaliyeva, S.Z., Mekhdiyeva, I.F., Jafarov, Y.I., and Babanly, M.B., Thermodynamic study of the thallium–thulium tellurides by EMF method, *Bulletin of the Karaganda University. “Chemistry” series*, 2021, vol. 21(3), p. 43.
<https://doi.org/10.31489/2021Ch2/43-52>
31. Vassiliev, V.P. and Lysenko, V.A., A New Approach for the Study of Thermodynamic Properties of Lanthanide Compounds, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 1770.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075>
32. Vassiliev, V.P., Lysenko, V., and Bros, J., Thermodynamic study of the Ag–In–Sn system by the EMF method, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 790, p. 370.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.03.016>
33. Машадијева, Л.Ф., Бабанлы, Д.М., Юсиров, Ю.А., Тагиров, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С.162. [Mashadiyeva, L.F., Babanly, D.M., Yusibov, Yu.A., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of the Ag–Sb–Se System by the EMF with solid electrolyte Ag_4RbI_5 , *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 281.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193521030083>
34. Алвердиев, И.Дж., Имамалиева, С.З., Бабанлы, Д.М., Юсиров, Ю.А., Тагиров, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра–олова методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 629. [Alverdiyev, I.J., Imamaliyeva, S.Z., Babanly, D.M., Yusibov, Yu.A., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of Silver–Tin Selenides by the

- EMF Method with Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 467.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519050021>
35. Moroz, M., Tesfaye, F., Demchenko, P., Mastronardo, E., and Mysina, O., Experimental Thermodynamic Characterization of the Chalcopyrite-Based Compounds in the Ag–In–Te System for a Potential Thermoelectric Application, *Energies*, 2022, vol. 15 (21), p. 8180. <https://doi.org/10.3390/en15218180>
 36. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В., Прохоренко, С.В., Яшков, М.В., Решетняк, О.В. Термодинамические свойства $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ и $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, определенные методом ЭДС. *Журн. физич. химии*. 2018. vol. 92(1). p. 25. [Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., Prokhorenko, S.V., Yatskov, M.V., and Reshetnyak, O.V., Thermodynamic Properties of $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ and $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, Determined by the EMF Method, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92(1), p. 19.] <https://doi.org/10.1134/S0036024418010168>
 37. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В., Рудык, Б.П. Термодинамические свойства фаз в системе Ag–Ge–Te. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1314. [Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., and Rudyk, B.P., Thermodynamic Properties of Phases of the Ag–Ge–Te System, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1177.] <https://doi.org/10.1134/S1023193514120039>
 38. Babanly, N.B., Orujlu, E.N., Imamalieva, S.Z., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag_4RbI_5 , *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, vol. 128, p. 78. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.012>
 39. Алвердиев, И.Дж., Багхери, С.М., Имамалиева, С.З., Юсубов, Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование соединения Ag_8GeSe_6 методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 , *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 622. [Alverdiev, I.Dzh., Bagheri, S.M., Imamalieva, S.Z., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of Ag_8GeSe_6 by EMF with an Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 551.] <https://doi.org/10.1134/S1023193517050032>
 40. Бабанлы, М.Б., Машадиева, Л.Ф., Велиева, Г.М., Имамалиева, С.З. Термодинамическое исследование систем Ag–As–Se и Ag–S–I методом ЭДС с твердым электролитом. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 424. [Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Veliyeva, G.M., and Imamaliyeva, S.Z., Thermodynamic study of the Ag–As–Se and Ag–S–I systems using the EMF method with a sold Ag_4RbI_5 electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 399.] <https://doi.org/10.1134/S1023193509040077>
 41. Geller, S., Crystal Structure of the Solid Electrolyte, RbAg_4I_5 , *Science*, 1967, vol. 157, p. 310.
 42. Шелимова, Л.Е., Томашик, В.Н., Грицыв, В.И. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении*. М.: Наука, 1991. 369 с. [Shelimova L.E., Tomashyk, V.N., and Gricyv, V.I. *Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii*. М.: Nauka, 1991, 369 p. (In Russian).]
 43. Юсубов, Ю.А., Алвердиев, И.Дж., Ибрагимова, Ф.С., Мамедов, А.Г., Тагиев, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Исследование и 3D моделирование фазовой диаграммы системы Ag–Ge–Se. *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 5. С. 1232. [Yusibov, Y.A., Alverdiev, I.D., Ibragimova, F.S., Mamedov, A.N., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Study and 3D modeling of the phase diagram of the Ag–Ge–Se system, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, p.1223.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617090182>
 44. Chizhevskaya, S.N. and Shelimova, L.E., Se–Te phase diagram and structures of amorphous and crystalline $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys: critical review, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1997, vol. 42(5), p. 827.
 45. Amirasanova, A.J., Mammadova, A.T., Alverdiyev, I.J., and Yusibov, Yu.A., $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\text{Se}_6)$ – Ag_8GeTe_6 systems: phase relations, synthesis and characterization of solid solutions, *Azerb. Chem. J.*, 2023, no. 1, p. 22.
 46. *База данных термические константы веществ*. Электронная версия под ред. В.С. Иориса и В.С. Юнгмана. 2006 г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv> [Database of thermal constants of substances Electronic version, Ed.: Iorish, V.S. and Yungman, V.S., 2006, <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.]
 47. Alakbarova, T.M., Thermodynamic properties of germanium telluride, *New Mater., Compounds and Applications*, 2021, vol. 5, no.1, p. 59.
 48. Hirayama, C., Thermodynamic Properties of Solid Monoxides, Monosulfides, Monoselenides, and Monotellurides of Ge, Sn, and Pb, *J. Chem. & Engin. Data*, 1964, 9(1), p. 65.
 49. Sadikov, K.B. and Semenov, S.A., Study of the thermodynamic properties of germanium telluride, *News of the Academy of Sciences of the Turkmen SSR series Physico-Technical, Chem. and Geol. Sci.*, 1966, vol. 3, p. 20.
 50. Kubaschewski, O., Alcock, C.B., and Spenser, P.J., *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, 1993, 350 p.
 51. Barin, I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Third Edition. VCH, 2008.
 52. Герасимов, Я.И., Крестовников, А.Н., Горбов, С.И. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*, Справочник, т.6. М.: Металлургия, 1974. 312 с. [Gerasimov, Y.I., Krestovnikov, A.N., and Gorbov, S.I., *Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy* (in Russian), Reference book. vol. 6, М.: Metallurgy, 1974, 312 p.]
 53. O'Hare, P.A.G., Susman, S., and Volin, K.J., The energy difference between the crystalline and vitreous forms of germanium diselenide as determined by combustion calorimetry in fluorine. The Ge–Se bond energy, *J. Non. Cryst. Solids*, 1987, vol. 89, no. 1–2, p. 24.
 54. Ghosh, G., Lukas, H. L., and Delaey, L., A thermodynamic assessment of the Se–Te system, *CALPHAD*, 1988, vol. 12, no. 3, p. 295. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90010-7)

УДК 541.136/.136.88

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ КАТОДА НА ОСНОВЕ Pr_2CuO_4 НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАНАРНОГО ТОТЭ ЭЛЕКТРОЛИТ-НЕСУЩЕЙ КОНСТРУКЦИИ

© 2023 г. Ю. О. Добровольский^a, Н. В. Лысков^{b, c, d}, Г. Н. Мазо^{a, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^bФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

*e-mail: mazo@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Изучено влияние способа организации микроструктуры катода на основе Pr_2CuO_4 (PCO) на электрохимические характеристики модельного электролит-несущего твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). Показано, что увеличение толщины катодного слоя PCO и введение порообразователя способствуют повышению удельной мощности тестовой ячейки ТОТЭ по сравнению с образцом с исходной немодифицированной структурой катода, удельная мощность которого составляла 34 мВт/см² при 850°C. Установлено, что оптимальной толщиной катодного слоя, позволяющей достичь максимум электрохимической производительности, является диапазон 40–50 мкм, достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см² при 850°C. Вместе с тем переход от однофазного катода PCO к композитному составу PCO– $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (60/40 мас. %) обеспечивает увеличение удельной мощности до 130 мВт/см² при 850°C, при этом динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется по сравнению с однофазным катодом. Анализ изменения величин общего электродного поляризационного сопротивления модельного ТОТЭ, определенных методом импедансной спектроскопии, в зависимости от способа формирования катода показал, что при переходе от исходного образца к образцам с увеличенной толщиной катодного слоя и композитному составу катода наблюдается двукратное (в первом случае) и трехкратное (во втором случае) снижение уровня поляризационных потерь, коррелирующее с повышением удельной мощности. Предложенные методы модификации исходной микроструктуры катода на основе PCO демонстрируют положительную динамику повышения электрохимической активности границы катод/электролит и удельных мощностных характеристик топливного элемента в целом.

Ключевые слова: купрат празеодима, катод, композитный электрод, электрохимическая активность, твердооксидный топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857023120046, EDN: VDZETU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вследствие постоянного роста потребления электрической энергии наблюдается значительный интерес к альтернативным источникам энергии. Одним из высокоэффективных и экологически чистых источников энергии, способных преобразовывать энергию химической реакции в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия, считается твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), но серьезным недостатком таких коммерчески доступных устройств является их высокая рабочая температура (800–1000°C). В связи с этим актуальной задачей в области развития ТОТЭ является

снижение рабочей температуры до среднетемпературного интервала 600–800°C, что позволит решить проблемы с герметизацией, снизит скорость деградации материалов и даст возможность использовать более дешевые коммутационные материалы [1]. Однако при понижении температуры ухудшается кинетика окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах таких устройств, и, как следствие этого, мощностные характеристики ТОТЭ падают. Для решения этой проблемы требуется, в первую очередь, использование эффективных катодных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью в интервале средних темпера-

тур, а также оптимизация способа организации границы катод/электролит [2–4].

В высокотемпературных ТОТЭ в качестве традиционного катодного материала используется $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). Этот материал, обладающий структурой перовскита, устойчив в области высоких температур (800–1000°C), имеет достаточно высокое значение электропроводности, величина коэффициента термического расширения (КТР) $11.2\text{--}12.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5] близка к КТР стандартных твердых электролитов $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Однако основным недостатком LSM является его низкая электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода в интервале средних температур [6–8]. В качестве альтернативного катодного материала для средних температур рассматриваются кобальтсодержащие соединения с перовскитной структурой, например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). LSCF обладает высокой электропроводностью и электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода, но его основным недостатком является высокий коэффициент термического расширения ($15.2\text{--}19.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9]. Также к перспективным катодным материалам можно отнести и слоистые перовскитоподобные соединения на основе никелатов [10–14] и купратов [15–21] редкоземельных элементов (РЗЭ). Среди купратов РЗЭ наибольший интерес представляют соединения состава Ln_2CuO_4 (Ln = La, Pr, Nd), наиболее перспективным из которых является Pr_2CuO_4 (PCO) [15–18]. Он обладает высокой электропроводностью ($\sim 100 \text{ См/см}$ при 900°C) [15, 18], термохимической стабильностью и термомеханической совместимостью (КТР = $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15]) со стандартными твердыми электролитами, а также проявляет высокую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода [16, 17], что обуславливает возможность его использования в качестве альтернативного катодного материала средне-температурных ТОТЭ.

В ряде работ изучены мощностные характеристики электролит-несущих ТОТЭ с катодным материалом на основе PCO [18–20]. Так, в работе [18], используя в качестве электролита GDC, был приготовлен модельный образец ТОТЭ состава Ni-YSZ/GDC/PCO, при этом катод был нанесен методом трафаретной печати. Максимальная удельная мощность такого образца составила 125 мВт/см^2 при 800°C. В работе [19] был исследован модельный ТОТЭ, где в качестве катодного материала был использован купрат празеодима, допированный церием, состава $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PCCO), электролитом служил $\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.10}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ (10Sc1YSZ), а анодом являлся кермет Ni–

$\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.10}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ (Ni–10Sc1CeSZ). Удельная мощность такого элемента достигала 150 мВт/см^2 при 800°C. В работе [20] авторам удалось создать волокнистую структуру катода методом электро-спиннинга, и удельная мощность ячейки с электролитом GDC состава Ni–GDC/GDC/PCO составила 149 мВт/см^2 при 800°C. Согласно имеющимся литературным данным по мощностным характеристикам ТОТЭ с катодом на основе PCO, наблюдается разброс значений удельной мощности, который, по-видимому, связан как с различием в составе модельных ТОТЭ, так и с различиями в условиях измерения электрохимических характеристик. В этой связи для объективной оценки потенциала практического использования катодных материалов на основе PCO в составе ТОТЭ в рамках настоящей работы было проведено изучение влияния способа формирования катода на электрохимические характеристики планарного ТОТЭ электролит-несущей конструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез однофазного Pr_2CuO_4 был осуществлен твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных реагентов использовали Pr_6O_{11} (“ч. д. а.”) и CuO (“ч. д. а.”), взятые в стехиометрических количествах. Предварительно оксиды были отожжены при 400°C в течение 6 ч на воздухе для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. После этого смесь их эквимолярных количеств гомогенизировали в среде гептана в течение 30 мин. Гомогенизацию осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (Германия) в размольном стакане из диоксида циркония объемом 80 мл с использованием в качестве мелющих тел шаров диаметром 5 мм, изготовленных также из диоксида циркония. Задаваемая скорость вращения составляла 600 об./мин. Далее полученный порошок сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч для удаления следов гептана, прессовали в таблетки и подвергали ступенчатому отжигу на воздухе: при 600°C в течение 6 ч, при 1000°C в течение 20 ч. Для получения порошка, использованного для приготовления катодных паст, отожженные образцы PCO были предварительно перетерты в агатовой ступке, после чего полученный порошок был помолот в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (Германия) в среде гептана в течение 30 мин аналогично процедуре гомогенизации, описание которой приведено выше. После помола полученный порошок сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч для удаления следов гептана. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Huber G670 с детекто-

ром Image Plate (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, интервал 2θ 3° – 100° , время съемки 30 мин). Обработку рентгенографических данных осуществляли с помощью программы STOE WinXpaw (Ver. 1.2).

Изучение распределения частиц по размерам было выполнено с помощью лазерного дифракционного микроанализатора Analysette 22 Micro-Tec plus (Fritsch, Германия). Измерения проводили в диапазоне размеров частиц 0.1–200 мкм с предварительным суспендированием образца ультразвуком малой интенсивности в течение 30 с.

Для исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с катодным материалом на основе PCO были приготовлены модельные электролит-несущие топливные ячейки состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод (рис. 1).

На первом этапе изготовления образцов модельных ТОТЭ были получены газоплотные керамические мембраны YSZ диаметром 26 мм. В качестве исходного реактива для их приготовления был использован коммерческий порошок YSZ (размер частиц – 0.5 ± 0.2 мкм, Ningbo SOFC-MAN Energy Technology Co., Ltd. (Китай)). Из порошка методом прессования под давлением 150 бар были приготовлены таблетки, которые затем спекали при температуре 1400°C в течение 10 ч на воздухе. Согласно результатам гидростатического взвешивания, их относительная плотность составила $\sim 95\%$ от рентгенографической (5.97 г/см^3). Механическую обработку мембран проводили на программируемом шлифовально-полировальном станке LectroPol-5. Толщина полученных электролитных мембран составила 450 ± 20 мкм.

Для создания анода (Ni–YSZ) тестовых топливных ячеек формировали бифункциональный слой, состоящий из функционального (смесь, состоящая из порошков NiO (“ч. д. а.”) и YSZ, взятых в соотношении 40 и 60 мас. %) и токосъемного (смесь, состоящая из порошков NiO и YSZ, взятых в соотношении 60 и 40 мас. %) подслоев. Для улучшения газовой доступности в состав анодного токосъемного подслоя вводили порообразователь в количестве 10 мас. %, в качестве которого выступал рисовый крахмал (размер частиц 3–5 мкм, Deffner & Johann GmbH, Германия). Порошки предварительно отжигали на воздухе при температуре 400°C в течение 6 ч для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. Для нанесения анодного слоя были приготовлены пасты с органическим связующим Heraeus V006 (Германия). Массовое соотношение смеси порошков и органического связующего составляло 1 : 1 [22]. Нанесение пасты осуществляли методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT TW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия). После каждого нанесения образец сушили при 130°C в течение

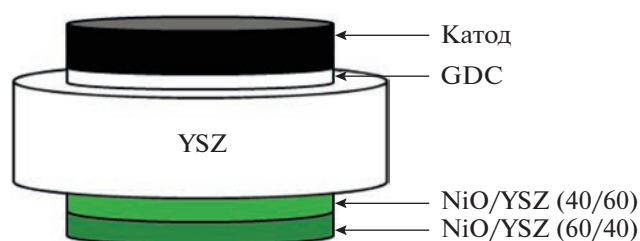


Рис. 1. Общая схема электролит-несущих топливных ячеек состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод.

1 ч. Нанесение каждого слоя повторяли дважды. Припекание нанесенных анодных слоев осуществляли при температуре 1400°C в течение 6 ч на воздухе.

Далее на поверхности полученных полуячеек состава NiO–YSZ/YSZ с катодной стороны формировали буферный электролитный слой GDC. Для нанесения этого слоя была приготовлена суспензия, состоящая из порошка GDC (размер частиц – 0.5–3 мкм, Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co., Ltd, Китай) и органического связующего Heraeus V006. Массовое соотношение компонентов в смеси составляло также 1 : 1. Нанесение суспензии осуществляли методом трафаретной печати. Процедуру нанесения буферного слоя на мембрану YSZ повторяли 2 раза. После каждого нанесения образец сушили при 130°C в течение 1 ч. Припекание нанесенного буферного слоя GDC осуществляли при температуре 1300°C в течение 8 ч на воздухе. Далее на буферный слой наносилась катодная паста, состоящая из катодного материала на основе PCO с органическим связующим Heraeus V006, взятых в массовом соотношении 1 : 1. Получение композитного катода состава PCO/GDC (60/40 мас. %) осуществляли согласно методике, описанной в работе [23]. Пасту наносили методом трафаретной печати по методике, аналогичной описанной выше. После этого образцы сушили при 130°C в течение 1 ч и отжигали при температуре 900°C в течение 10 ч на воздухе. В табл. 1 представлен состав катодных паст, наносимых на электролит. Площадь электрода составляла около 2 см^2 .

Для анализа микроструктуры полученных образцов был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование скола образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа TM4000Plus (Hitachi, Япония). Катионный состав границы электрод/электролит исследовали с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для этого был использован многоканальный энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

Исследование электрохимических характеристик модельных топливных ячеек проводили в

Таблица 1. Состав буферного слоя и катодной пасты в модельных электролит-несущих топливных ячейках

Маркировка ячейки	Обозначение состава катодного слоя	Примечание
(1)	$2 \times \text{PCO}$	Двукратное нанесение катодного слоя PCO
(2)	$2 \times \text{PCO} (+10 \text{ мас. \% рисового крахмала})$	Двукратное нанесение катодного слоя PCO с добавкой порообразователя – 10 мас. % рисового крахмала*
(3)	$4 \times \text{PCO}$	Четырехкратное нанесение катодного слоя PCO
(4)	$4 \times \text{PCO/GDC}$ (60/40 мас. %)	Четырехкратное нанесение композитного катодного слоя PCO/GDC (60/40 мас. %)

* Производитель Deffner & Johann GmbH (Германия).

керамической измерительной ячейке Probostat™ (NorECs AS, Норвегия) в диапазоне температур 650–900°C. В качестве токоподводов использовали платиновую проволоку, токосъемными контактами служила платиновая сетка, плотно прижатая к электродам. Для улучшения токосъемной функции со стороны анода и катода на поверхность электродов наносили платиновую пасту Heraeus CL11-5349 (Германия) в виде сетки с шагом ~2 мм и толщиной линии ~1 мм. После нанесения пасты проводили отжиг образцов при 800°C в течение 1 ч на воздухе для формирования металлизированного платинового слоя на поверхности электродов, контактирующего с внешними токосъемными элементами измерительной ячейки. Топливом являлась увлажненная (3 об. % H₂O) азотно-водородная смесь (50 : 50 об. %), окислителем – азотно-кислородная смесь (80 : 20 об. %). Использование такого состава топливной смеси обусловлено следующими причинами. Прежде всего, введение буферного газа, в качестве которого выступает азот, обеспечивает более эффективное отведение водяного пара, генерация которого происходит в результате электрохимической реакции окисления водорода на аноде топливной ячейки. Тем самым повышается эффективность “пароводяного менеджмента”, не наблюдаются ограничения массопереноса на аноде и не происходит блокировка реакционных центров продуктами реакции. Еще одной причиной введения буферного газа в топливную смесь также может являться возможность имитации работы топливной ячейки при использовании синтез-газа в качестве топлива. В случае окислительной конверсии метана в синтез-газ, например при его парциальном окислении кислородом воздуха, азот, содержащийся в воздухе, будет являться сопутствующим компонентом топливной газовой смеси [24]. Таким образом, использование в составе топливной смеси буферного инертного газа обеспечивает также и имитационный эффект с точки зрения работы ТОТЭ на метане. Скорость подачи реагентов контролировалась с помощью регуляторов расхода газов Bronkhorst (Нидерланды) и составляла 180 мл/мин. Измерение вольт-амперных ха-

рактеристик (**ВАХ**) осуществляли по двухэлектродной четырехпроводной схеме подключения с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N, оснащенного модулем измерения импеданса FRA 32M (Нидерланды), в режиме развертки напряжения в диапазоне от 1000 до 100 мВ со скоростью сканирования 20 мВ/с. Импедансные измерения тестовых ячеек также проводили по двухэлектродной четырехпроводной схеме подключения в режиме ЭДС разомкнутой цепи в диапазоне частот от 1×10^6 до 0.1 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в диапазоне температур 650–900°C. Для обработки спектров и расчета параметров импеданса использовали программу ZView (Scribner Associates, Inc.). Температуру образца контролировали с помощью Pt–Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена экспериментальная рентгенограмма порошка Pr₂CuO₄, полученного твердофазным синтезом на воздухе. Согласно данным РФА, полученный образец Pr₂CuO₄ является однофазным, все рефлексы на рентгенограмме относятся к синтезированной фазе (ICDD PDF-2 № 79-957). Рентгенограмма была проиндексирована в тетрагональной сингонии (пространственная группа *I4/mmm*) с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.9541(1) \text{ \AA}$, $c = 12.204(4) \text{ \AA}$, что соответствует ранее опубликованным литературным данным: $a = 3.959(1) \text{ \AA}$, $c = 12.230(1) \text{ \AA}$ [25]. Разброс значений параметров элементарной ячейки, по-видимому, обусловлен отличающимся содержанием кислорода в образцах Pr₂CuO_{4±δ}, полученных в различных экспериментальных условиях.

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективную работу ТОТЭ, является способ организации микроструктуры границы электрод/электролит. Пористая микроструктура электрода позволяет увеличить количество реакционных центров на границе электрод/электролит и обеспечивает газовую доступность реагентов к ним,

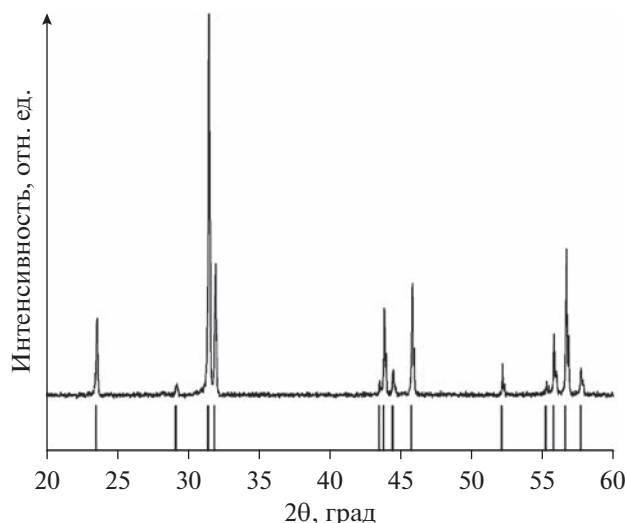


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма синтезированного порошка Pr_2CuO_4 (вертикальными штрихами внизу рентгенограммы показано референсное положение рефлексов фазы PCO (ICDD PDF-2 № 79-957)).

что способствует повышению скорости протекания окислительно-восстановительных реакций.

На рис. 3 представлено распределение частиц по размерам синтезированного порошка PCO. Гистограмму распределения частиц по размеру можно охарактеризовать как бимодальное гауссово распределение, в котором можно выделить две области: субмикронная область (размер частиц менее 1 мкм) и область с размерами частиц

1–10 мкм. Следует отметить, что большая интегральная площадь распределения приходится на область 1–10 мкм. Средний размер частиц порошка PCO составляет ~3 мкм.

На рис. 4 представлено типичное изображение границы анод/электролит, которая для всех исследованных образцов была идентична по составу и микроструктуре, поскольку нанесение анодного слоя осуществлялось в одних и тех же экспериментальных условиях. Анодный керметный слой Ni–YSZ был хорошо припечен к поверхности твердоэлектролитной мембраны YSZ, однороден по толщине и имел пористую структуру. Толщина анодного слоя составляла 25 ± 2 мкм. Для обеспечения наиболее эффективного токосъема с анодной стороны TOTЭ на ее внешней поверхности методом окрашивания наносили платиновую пасту в виде сетки с шагом 2 мм и шириной линии около 1 мм.

Распространенным методом увеличения мощностных характеристик TOTЭ является оптимизация пористой структуры катода для создания развитой поверхности электрода, включающей связанную сеть пор, которая обеспечивает хорошую газовую доступность к реакционным центрам [26, 27]. Поэтому для сравнительного анализа влияния пористости катодного слоя PCO на электрохимические характеристики TOTЭ были приготовлены ячейки (1) и (2). Варьирование пористости катодного слоя осуществляли путем введения порообразователя, в качестве которого использовался рисовый крахмал, в составе катодной пасты.

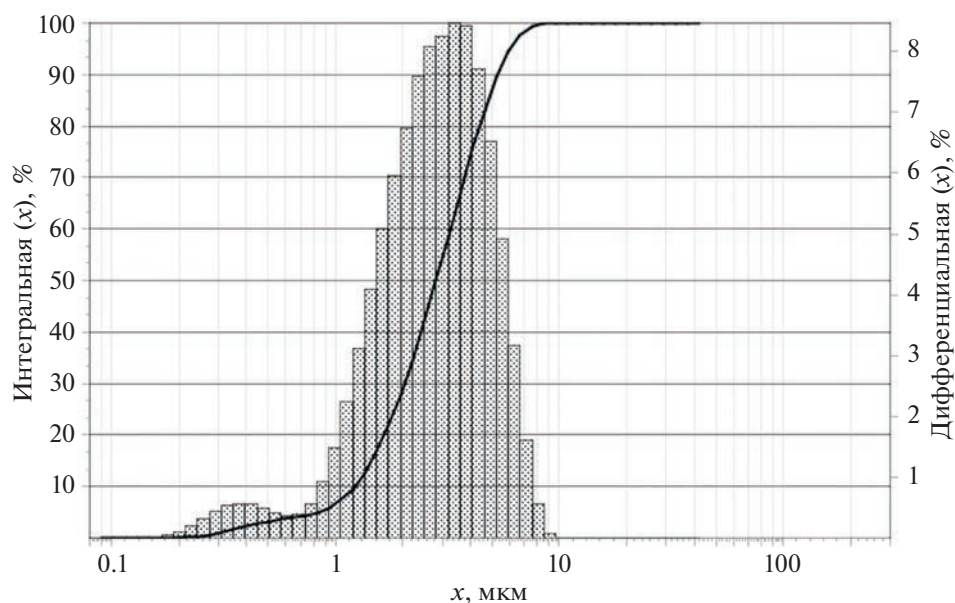


Рис. 3. Интегральная кривая распределения частиц по размерам для синтезированного твердофазным методом порошка Pr_2CuO_4 .

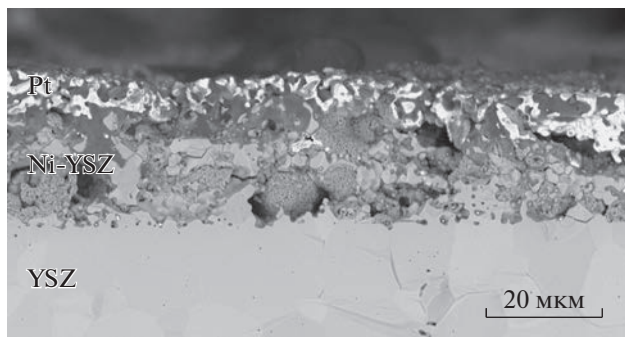


Рис. 4. Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения границы Pt/анод Ni-YSZ/электролит YSZ модельных электролит-несущих топливных ячеек.

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения границы катод PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ исследованных тестовых ячеек ТОТЭ. Ввиду отсутствия четкого контраста между слоем GDC и слоем катода PCO, для оценки толщины буферного слоя GDC были использованы РЭМ-изображения поперечного сечения границы электрод/электролит, совмещенные с данными РСМА. Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения границы PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельной электролит-несущей топливной ячейки (образец (3)) и карты распределения празеодима, церия и циркония по поверхности поперечного сечения границы электрод/электролит приведены на рис. 6. Согласно полученным данным, буферный слой GDC представляет собой отдельную контрастную область, расположенную между слоем твердого электролита и катода. Исходя из полученных изображений, была проведена оценка его толщины для исследованных образцов модельных топливных ячеек.

РЭМ-изображения поперечного сечения границы катод PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ тестовых ячеек (1) — без добавления и (2) — с добавкой порообразователя в катодный слой при его двукратном нанесении представлены на рис. 5а, 5б. На всех приведенных изображениях следует отметить хорошую адгезию как буферного слоя GDC к поверхности твердоэлектролитной мембраны YSZ, так и катодного слоя PCO к буферному GDC. Толщина буферного слоя GDC во всех случаях составила около 8 мкм. Следует отметить, что толщина катодного слоя PCO при введении порообразователя увеличилась в 2 раза от ~20 мкм для ячейки (1) до ~42 мкм для ячейки (2). По-видимому, присутствие порообразователя в составе катодной пасты при ее нанесении способствует формированию каркаса, который сохраняется после термической обработки, что обеспечивает формирование слоя большей толщины. При этом в катодном слое ячейки (2)

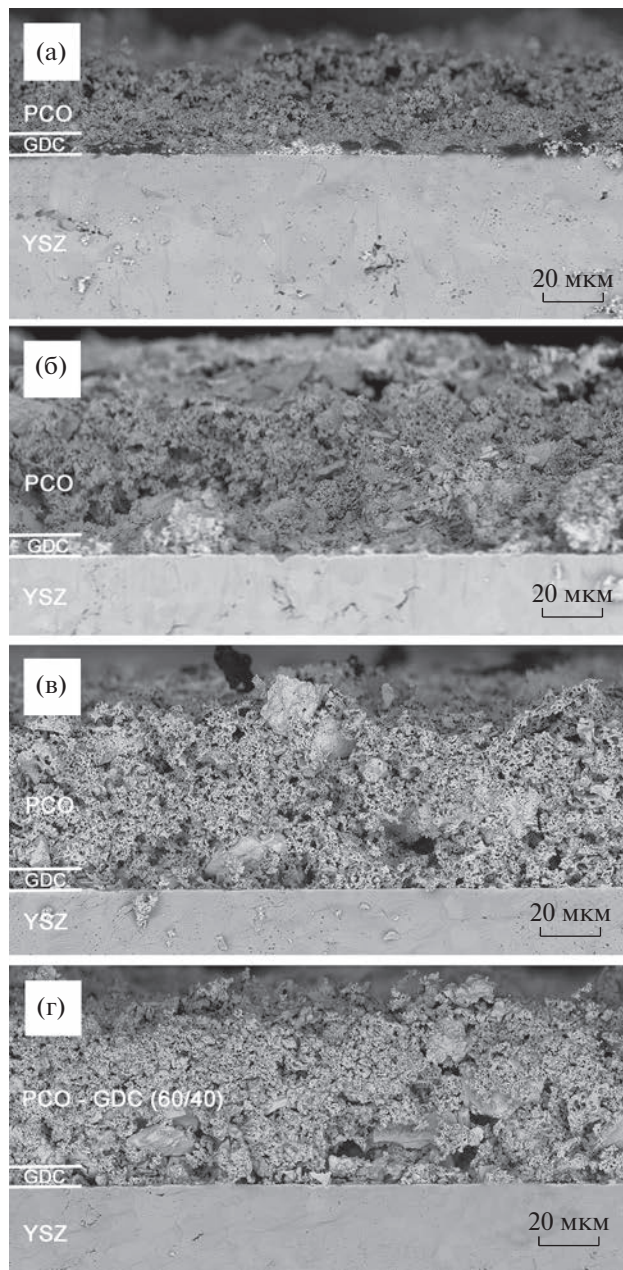


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечного сечения границы катод PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельных электролит-несущих топливных ячеек: а — (1), б — (2), в — (3), г — (4).

можно отметить присутствие достаточно крупных по размеру пор, размер которых соответствует размеру частиц порообразователя (около 3–5 мкм).

Повышение удельных мощностных характеристик ТОТЭ также может быть достигнуто за счет оптимизации толщины катодного слоя [23, 28–33]. При увеличении толщины пористого катода до некоторой оптимальной величины происходит увеличение протяженности ТФГ и коли-

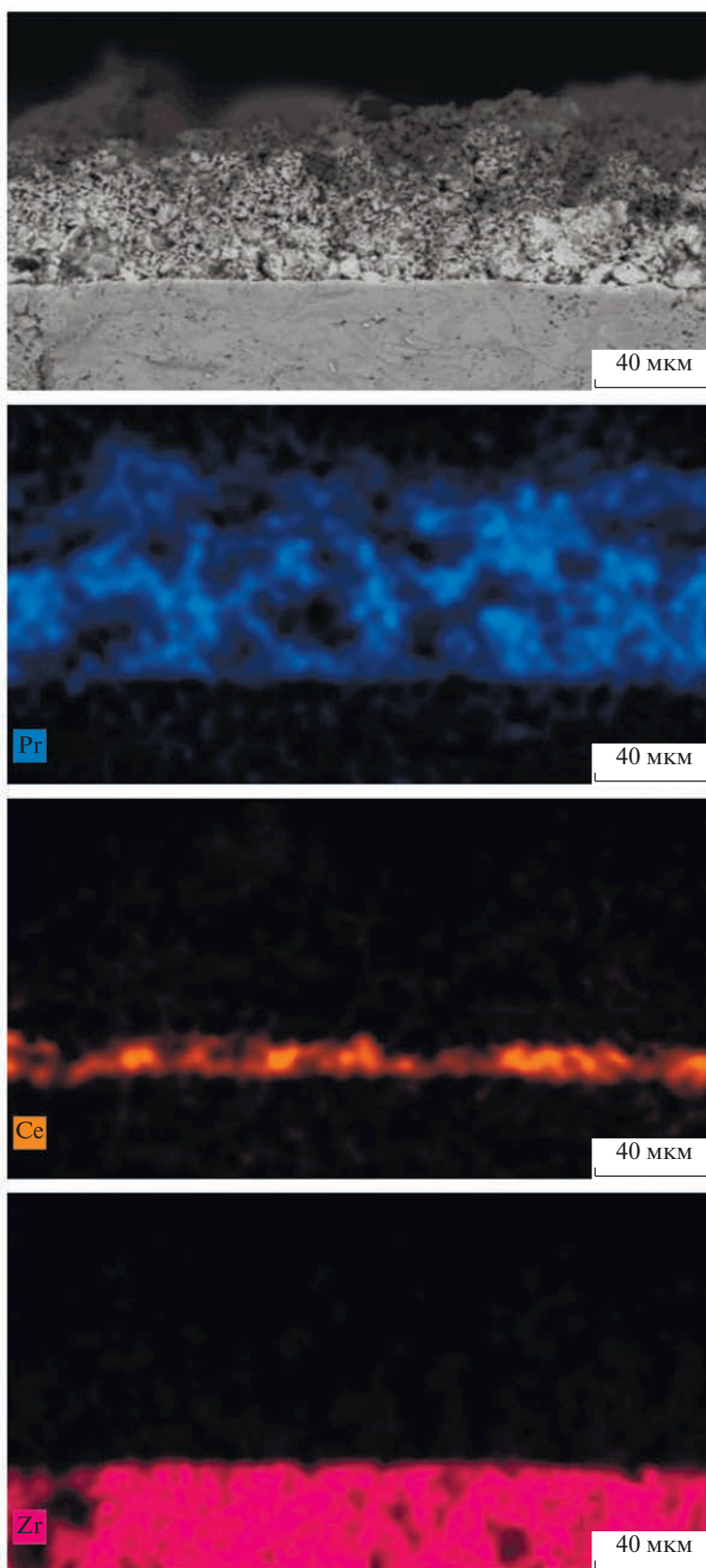


Рис. 6. Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения границы PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельной электролит-несущей топливной ячейки (образец (3)) и карты распределения празеодима, церия и циркония по поверхности поперечного сечения границы электрод/электролит.

Таблица 2. Величины максимума удельной мощности ($P_{\max}$) исследованных топливных ячеек Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод на основе PCO при различных температурах

Тип тестовой ячейки*	$P_{\max} (\pm 1)$, мВт/см ²		
	750°C	800°C	850°C
(1)	5	12	34
(2)	44	65	86
(3)	47	77	116
(4)	63	95	130

* Толщина электролитной мембраны составляла 450 ± 20 мкм.

чества адсорбционных центров для кислорода, что способствует повышению его электрохимической производительности. В связи с этим была приготовлена еще одна тестовая ячейка (образец (3)), у которой толщина катодного слоя была увеличена в 2 раза за счет четырехкратного нанесения катодной пасты. На рис. 5в представлено РЭМ-изображение поперечного сечения границы PCO/GDC/YSZ для модельного образца (3). Полученный катодный слой характеризуется хорошей адгезией к буферному слою GDC и однородностью микроструктуры по всей толщине. Толщина катодного слоя PCO составила ~ 48 мкм, а буферного слоя GDC — ~ 8 мкм.

Традиционно используемым методом улучшения характеристик катода является также применение композитных материалов, сочетающих в себе свойства смешанных электронно-ионных проводников. В этом случае существенно увеличивается электроактивная поверхность электрода, на которой осуществляется электрохимическая реакция восстановления кислорода. В качестве композитного катода был использован состав PCO–GDC, содержащий 40 мас. % GDC (60/40), который, согласно ранее проведенным исследованиям [23, 34, 35], продемонстрировал наибольшую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода среди композитных материалов в системе PCO–GDC. На рис. 5г представлено РЭМ-изображение границы композитный катод PCO–GDC (60/40)/буферный слой GDC/электролит YSZ для модельного образца (4). Композитный катод в этом случае представляет собой двухкомпонентную пористую керамическую структуру, состоящую из мелких частиц PCO (~ 1 – 3 мкм) и более крупных агломерированных частиц GDC (~ 5 – 6 мкм). Наличие агломератов частиц обеспечивает присутствие крупной пористости в катодном слое. Толщина композитного слоя PCO–GDC (60/40) сопоставима с таковой для катода PCO при четырехкратном нанесении (образец (3)) и составляет ~ 46 мкм, что указывает на хорошую корреляцию

количества нанесений электродной пасты и толщины формируемого слоя. Толщина буферного слоя GDC, как и в образцах (1)–(3), составляла около 8 мкм.

Для изучения влияния способа организации микроструктуры катода на электрохимические характеристики ТОТЭ были измерены вольт-амперные характеристики тестовых ячеек (1)–(4) электролит-несущей конструкции состава NiO–YSZ/YSZ/GDC/катод при различных температурах. На рис. 7 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики исследованных модельных образцов (1)–(4). Все образцы демонстрируют величину ЭДС разомкнутой цепи в районе 1.05–1.10 В, что свидетельствует о требуемой газоплотности твердоэлектролитной мембраны и хорошем разделении анодного и катодного газовых пространств. Если рассмотреть зависимость максимума удельной мощности ($P_{\max}$) от температуры, то для каждого образца наблюдается одинаковая тенденция — повышение $P_{\max}$ с ростом температуры. Плавное уменьшение напряжения с увеличением плотности тока на вольт-амперных кривых и симметричный параболический вид зависимостей удельной мощности от плотности тока свидетельствуют в пользу отсутствия диффузионных затруднений по доставке реагентов на межфазную границу и последующего отвода продуктов электрохимических реакций.

В табл. 2 обобщены данные по величинам $P_{\max}$ в зависимости от температуры для исследованных образцов ТОТЭ. Можно видеть, что исходный реперный образец (1) с катодом на основе PCO обладает относительно невысокой выходной удельной мощностью, величина которой при 850°C не превышает 34 мВт/см². Однако введение порообразователя в катодный слой (образец (2)) способствует ее увеличению до 86 мВт/см² при 850°C, при этом повышающий коэффициент с понижением температуры от 850 до 750°C изменяется от ~ 3 до ~ 9 . Как отмечалось ранее, при введении порообразователя наблюдается увеличение толщины катодного слоя (рис. 5а, 5б), вследствие чего повышается газовая доступность реагентов в объем пористой структуры катода и, по-видимому, увеличивается протяженность электроактивной поверхности электрода, что обеспечивает повышение удельных мощностных характеристик топливной ячейки. Вместе с тем в пользу того факта, что толщина катодного слоя является в данном случае главным фактором, способствующим повышению производительности ТОТЭ, говорят данные, полученные для образца (3), где толщина катодного слоя PCO увеличивается практически в 2.5 раза по сравнению с исходным образцом (1). Достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см² при 850°C. Таким образом, наблюдаемый эффект

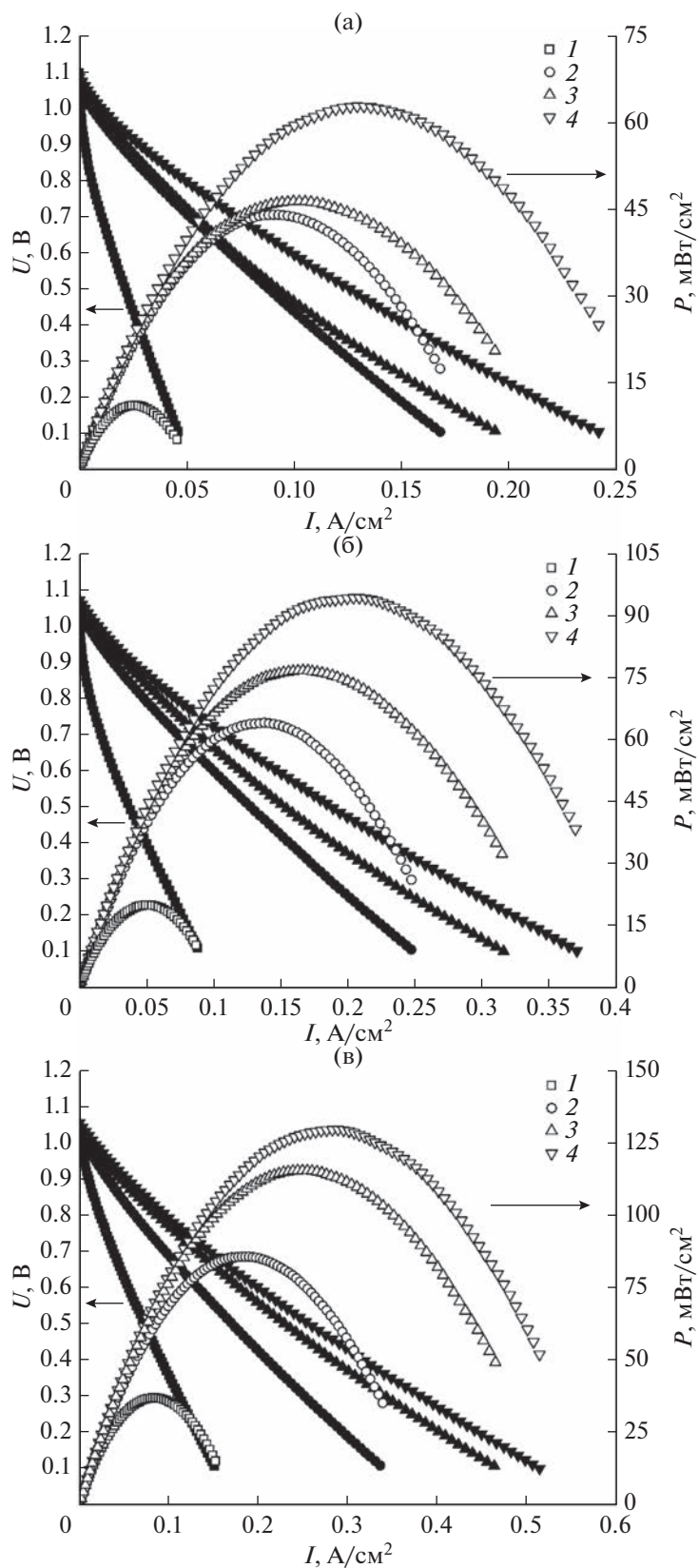


Рис. 7. Вольт-амперные (закрытые символы) и мощностные (открытые символы) характеристики тестовых ячеек ТОТЭ состава $\text{Ni-YSZ/YSZ/GDC/катод}$ при различных температурах, °C: а – 750, б – 800, в – 850 (номер на рисунке соответствует типу тестовой ячейки, описание которого приведено в табл. 1).

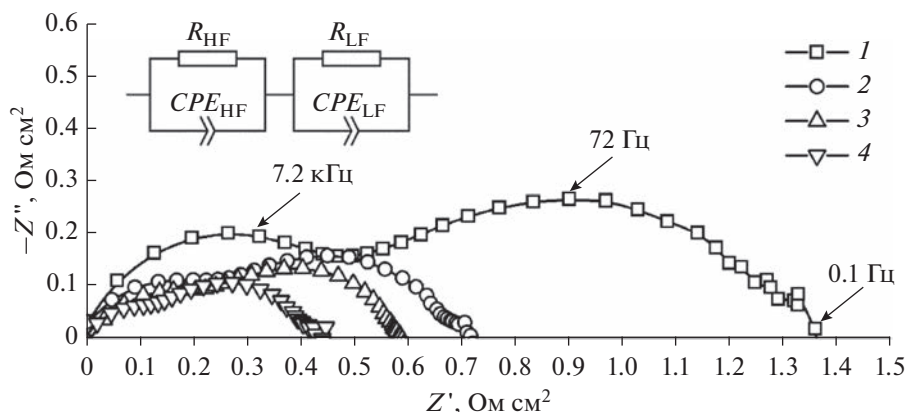


Рис. 8. Импедансные спектры тестовых ячеек ТОТЭ состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод, измеренные в режиме ЭДС разомкнутой цепи при 800°C: номер на рисунке соответствует типу тестовой ячейки, описание которого приведено в табл. 1 (вставка: изображение эквивалентной электрической схемы, использованной для аппроксимации импедансных спектров).

значимого повышения величин $P_{\max}$ в случае образцов (2) и (3) и достижение для них сопоставимых величин $P_{\max}$, особенно при понижении рабочей температуры образца, свидетельствуют об оптимальности толщины катодного слоя, находящейся в диапазоне 40–50 мкм и позволяющей достичь максимум электрохимической производительности ТОТЭ. Достаточно заметный эффект дальнейшего повышения мощностных характеристик (особенно при понижении рабочей температуры топливной ячейки) наблюдается при переходе от однофазного катода PCO к композиту PCO–GDC (60/40) (образец (4)), при этом удельная мощность возрастает до ~130 мВт/см² при 850°C, кроме того, динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется. Такое поведение обусловлено увеличением протяженности ТФГ и появлением дополнительных путей для миграции ионов кислорода, вследствие чего облегчается процесс переноса заряда через границу электрод/электролит. По сравнению с реперным образцом (1), использование композитного состава PCO–GDC (60/40 мас. %) в качестве катодного материала (образец (4)) позволило заметно увеличить удельную мощность топливной ячейки с повышающим коэффициентом, величина которого увеличилась от ~4 до ~13 при снижении температуры от 850 до 750°C. Следует отметить, что во многих работах используются, как правило, электроды с толщиной слоя около 20–25 мкм [23, 34–36]. Однако оптимальная толщина электрода, позволяющая достигнуть максимума электрохимической производительности электрода, зависит от многих факторов, начиная от морфологии (среднего размера) частиц электродного материала, соотношения размеров частиц электрон- и ионопроводящих фаз в составе композитного электрода и заканчивая условиями

термической обработки (температура и продолжительность отжига электродного слоя). Согласно результатам теоретического моделирования, оптимальная толщина композитного электродного слоя, при которой наблюдается его оптимальная производительность, может изменяться от 25 мкм для радиусов ион- (r_{io}) и электронпроводящих (r_{el}) частиц $r_{io} = r_{el} = 0.1$ мкм до 60 мкм при увеличении радиуса до $r_{io} = r_{el} = 0.2$ мкм [29]. Помимо этого, в ряде работ указывается, что в случае композитных электродов минимизация величины переноса заряда через границу электрод/электролит и выход ее на стационарное значение согласно данным теоретического расчета реализуется при толщинах свыше 40 мкм [30, 31, 33], что соотносится с полученными в нашей работе результатами.

Для исследования влияния способа организации катода на основе PCO на общее электродное поляризационное сопротивление образцы топливных ячеек (1)–(4) были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 8 представлены типичные импедансные спектры топливных ячеек, измеренные в режиме ЭДС разомкнутой цепи при температуре 800°C. Для удобства сравнения электродного отклика спектры были отнормированы на величину высокочастотной отсечки, определяемой при аппроксимации импедансного спектра на действительную ось сопротивлений в высокочастотном пределе и соответствующей величине омического сопротивления (R_{om}) образца. Спектры электродного импеданса представляют собой совокупность двух дуг окружности. Для их описания была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), состоящая из двух последовательных цепочек из параллельно соединенных резистора и элемента постоянного сдвига фаз (R_{HF} – CPE_{HF} , R_{LF} – CPE_{LF}),

Таблица 3. Расчетные величины омического ($R_{\text{ОМ}}$) и поляризационного (R_{η}) сопротивлений тестовых ячеек (1)–(4) состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод при 800°C

Тип ячейки	Состав катода	$R_{\text{ОМ}}$, Ом см ²	R_{η} , Ом см ²
(1)	2 × PCO	2.75 ± 0.03	1.35 ± 0.05
(2)	2 × PCO (+10 мас. % рисового крахмала)	2.45 ± 0.02	0.69 ± 0.03
(3)	4 × PCO	1.70 ± 0.01	0.55 ± 0.02
(4)	4 × PCO/GDC (60/40 мас. %)	1.69 ± 0.01	0.41 ± 0.02

описывающих составляющие импедансного отклика в области высоких и низких частот соответственно (рис. 7, вставка). Величина общего поляризационного сопротивления (R_{η}) рассчитывалась как сумма величин сопротивлений $R_{\text{НФ}}$ и $R_{\text{ЛФ}}$, соответствующих высокочастотной и низкочастотной дугам окружности соответственно.

В табл. 3 представлены величины омического и поляризационного сопротивлений тестовых ячеек (1)–(4), рассчитанные из импедансных измерений, проведенных в режиме ЭДС разомкнутой цепи при 800°C. Из приведенных данных видно, что омическое сопротивление образца, определяемое преимущественно сопротивлением материала твердого электролита, вносит основной вклад в мощностные потери топливной ячейки. Полученные величины омических потерь образцов сопоставимы между собой, присутствующий при этом некоторый разброс величин $R_{\text{ОМ}}$ связан с незначительным отличием толщин твердоелектролитных мембран, использованных для приготовления электролит-несущих топливных ячеек. Если же проанализировать изменение величины R_{η} в зависимости от состава катода, видно, что при переходе от образца (1) к образцу (4) наблюдается примерно трехкратное снижение уровня поляризационных потерь, коррелирующее с динамикой повышения удельной мощности (табл. 2). Вместе с тем происходит увеличение отношения омического сопротивления к поляризационному, которое при переходе от образца (1) к образцу (4) изменяется от 2 : 1 до 4 : 1. Тем не менее, несмотря на позитивную динамику снижения поляризационных потерь, омическое сопротивление является определяющим с точки зрения доминирующего вклада в мощностные потери топливной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния способа формирования катодного материала на основе PCO на электрохимические характеристики планарного электролит-несущего ТОТЭ показало, что увеличение толщины катодного слоя PCO и введение порообразователя способствуют повышению удельной мощности тестовой ячейки ТОТЭ по сравнению с образцом с исходной немодифицированной

структурой катода, удельная мощность которого составляла 34 мВт/см² при 850°C. Согласно результатам по измерению мощностных характеристик топливных ячеек с однофазными катодами на основе PCO установлено, что оптимальной толщиной катодного слоя, позволяющей достичь максимума электрохимической производительности, является диапазон 40–50 мкм. Достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см² при 850°C. Вместе с тем переход от однофазного катода PCO к композитному составу PCO–GDC (60/40 мас. %) обеспечивает увеличение удельной мощности до 130 мВт/см² при 850°C, при этом динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется по сравнению с однофазным катодом. Анализ изменения величин общего электродного поляризационного сопротивления модельного ТОТЭ, определенных методом импедансной спектроскопии в режиме ЭДС разомкнутой цепи, в зависимости от способа формирования катода показал, что при переходе от исходного образца к образцам с увеличенной толщиной катодного слоя и композитному составу катода наблюдается двукратное (в первом случае) и трехкратное (во втором случае) снижение уровня поляризационных потерь, коррелирующее с динамикой повышения удельной мощности. Вместе с тем для образцов с модифицированным катодом PCO наблюдается также положительная динамика увеличения отношения омического сопротивления к поляризационному. Таким образом, предложенные методы модификации исходной микроструктуры катода на основе PCO демонстрируют положительную динамику повышения как электрохимической активности границы катод/электролит, так и удельных мощностных характеристик топливного элемента в целом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Н.В. Лысков выражает благодарность проекту научно-образовательной группы НИУ ВШЭ No. 23-00-001 за финансовую поддержку. Синтез материалов выполнен в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Silva, F.S. and Souza, T.M., Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 42, p. 26020.
- Vostakola, M.F. and Horri, B.A., Progress in material development for low-temperature solid oxide fuel cells: a review, *Energies*, 2021, vol. 14, no. 5, p. 1280.
- Истомин, С.Я., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В. Электродные материалы на основе сложных оксидов *d*-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 644. [Istomin, S.Ya., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, p. 644.]
- Gao, Z., Mogni, L.V., Miller, E.C., Railsback, J.G., and Barnett, S.A., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1602.
- Jiang, S.P., Development of lanthanum strontium manganese perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, p. 6799.
- Jacobson, A.J., Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 2009, vol. 22, p. 660.
- Molenda, J., Świerczek, K., and Zajac, W., Functional materials for the IT-SOFC, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 657.
- Brett, D.J.L., Atkinson, A., Brandon, N.P., and Skinner, S.J., Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, vol. 37, p. 1568.
- Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., and Ahmad-Khanlou, A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 138, p. 79.
- Садыков, В.А., Садовская, Е.М., Еремеев, Н.Ф., Скрябин, П.И., Краснов, А.В., Беспалко, Ю.Н., Павлова, С.Н., Федорова, Ю.Е., Пикалова, Е.Ю., Шляхтина, А.В. Подвижность кислорода материалов твердооксидных топливных элементов и каталитических мембран (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 899. [Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Ere-meev, N.F., Skriabin, P.I., Krasnov, A.V., Bepalko, Y.N., Pavlova, S.N., Fedorova, Yu.E., Pikalova, E.Yu., and Shlyakhtina, A.V., Oxygen mobility in the materials for solid oxide fuel cells and catalytic membranes (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 701.]
- Tsvinkinberg, V.A., Tolkacheva, A.S., Filonova, E.A., Gyrdasova, O.I., Pikalov, S.M., Vorotnikov, V.A., Vylkov, A.I., Moskalenko, N.I., and Pikalova, E.Yu., Structure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) cathode materials for SOFC applications, *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 853, p. 156728.
- Pikalova, E.Yu., Kolchugin, A.A., Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Filonova, E.A., Ere-meev, N.F., and Bogdanovich, N.M., Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, iss. 36, p. 17373.
- Ковальчук, А.Н., Кузьмин, А.В., Осинкин, Д.А., Фарленков, А.С., Соловьев, А.А., Шипилова, А.В., Ионов, И.В., Богданович, Н.М., Береснев, С.М. Единичный ТОТЭ с несущим Ni-YSZ-анодом, двухслойным пленочным YSZ/GDC-электролитом и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -катодом. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 623. [Koval'chuk, A.N., Kuz'min, A.V., Osinkin, D.A., Farlenkov, A.S., Solov'ev, A.A., Shipilova, A.V., Ionov, I.V., Bogdanovich, N.M., and Beresnev, S.M., Single SOFC with supporting Ni-YSZ anode, bilayer YSZ/GDC film electrolyte, and $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 541.]
- Philippeau, B., Mauvy, F., Mazataud, C., Fourcade, S., and Grenier, J.C., Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_0\text{Sr}_1\text{Si}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ electrolytes, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 249, p. 17.
- Kaluzhskikh, M.S., Kazakov, S.M., Mazo, G.N., Istomin, S.Ya., Antipov, E.V., Gippius, A.A., Fedotov, Yu., Bredikhin, S.I., Liu, Y., Svensson, G., and Shen, Z., High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln} = \text{Pr, Nd and Sm}$, *J. Solid State Chem.*, 2011, vol. 184, p. 698.
- Lyskov, N.V., Kaluzhskikh, M.S., Leonova, L.S., Mazo, G.N., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 29, p. 18357.
- Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Леонова, Л.С., Колчина, Л.М., Истомин, С.Я., Антипов, Е.В. Влияние температуры и парциального давления кислорода на механизм его восстановления в системе $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 834. [Lyskov, N.V., Mazo, G.N., Leonova, L.S., Kolchina, L.M., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., The effect of temperature and oxygen partial pressure on the reduction mechanism in the $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ system, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 747.]
- Zheng, K., Gorzkowska-Sobaś, A., and Świerczek, K., Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFC, *Mater. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, p. 4089.
- Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Kuznetsov, A.N., Kazakov, S.M., Galin, M.Z., Meledin, A., Abakumov, A.M., Bredikhin, S.I., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Evaluation of Ce-doped Pr_2CuO_4 for potential application as a cathode material for solid oxide fuel cells, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 101029.
- Zhao, T., Sun, L.-P., Li, Q., Huo, L.-H., Zhao, H., Bassat, J.-M., Rougier, A., Fourcade, S., and Grenier, J.-C., Electrochemical property assessment of Pr_2CuO_4 sub-microfiber cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, 2016, vol. 13, p. 01106-1.

21. Khandale, A.P., Pahune, B.S., Bhoga, S.S., Kumar, R.V., and Tomov, R., Development of $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ mixed ion-electron conducting system as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, № 29, p. 15417.
22. Bredikhin, S.I., Agarkov, D.A., Aronin, A.S., Burmistrov, I.N., Matveev, D.V., and Kharton, V.V., Ion transfer in Ni-containing composite anodes of solid oxide fuel cells: A microstructural study, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 216, p. 193.
23. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{--Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.
24. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Росс. хим. журн.* 2000. Т. 44. №. 1. С. 19.
25. Kharton, V.V., Viskup, A.P., Kovalevsky, A.V., Naumovich, E.N., and Marques, F.M.B., Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 337.
26. Niea, L., Liua, J., Zhang, Y., and Liu, M., Effects of pore formers on microstructure and performance of cathode membranes for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 9975.
27. Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Цыбров, Ф.М., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 749. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Tsybrov, F.M., and Bredikhin, S.I., Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 669.]
28. Шипилова, А.В., Соловьева, А.А., Смолянский, Е.А., Работкина, С.В., Ионов И.В. Влияние тонких функциональных слоев электродов на характеристики среднетемпературного твердооксидного топливного элемента. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 67. [Shipilova, A.V., Solov'ev, A.A., Smolyanskii, E.A., Rabotkin, S.V., and Ionov, I.V., The effect of thin functional electrode layers on characteristics of intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 97.]
29. Chen, X.J., Chan, S.H., and Khor, K.A., Simulation of a composite cathode in solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 1851.
30. Tanner, C.W., Fung, K.-Z., and Virkar, A.V., The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 1, p. 21.
31. Kenjo, T., Osawa, S., and Fujikawa, K., High temperature air cathodes containing ion conductive oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 2, p. 349.
32. Sasaki, K., Wurth, J.P., Gschwend, R., Gödickemeier, M., and Gauckler, L.J., Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 2, p. 530.
33. Murray, E.P., Tsai, T., and Barnett, S.A., Oxygen transfer processes in $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, p. 235.
34. Li, H., Cai, Z., Li, Q., Sun, C., and Zhao, H., Electrochemical investigation of Pr_2CuO_4 -based composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 688, p. 972.
35. Лысков, Н.В., Колчина, Л.М., Галин, М.З., Мазо, Г.Н. Оптимизация состава композитных катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 520. [Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Optimization of composite cathode based on praseodymium cuprate for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 450.]
36. Murray, E.P. and Barnett, S.A., $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3\text{--}(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_{2-x}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 265.

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА СЛОИСТОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА НА СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. М. А. Каменский^а, А. Ю. Попов^а, С. Н. Елисеева^а, В. В. Кондратьев^а, *

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 14.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

В работе представлен анализ структурно-химических и электрохимических свойств катодных материалов на основе диоксида марганца со структурой бирнессита в макетах цинк-ионных аккумуляторов в зависимости от условий гидротермального синтеза. За счет больших межслоевых расстояний полученные оксиды марганца способны к обратимой интеркаляции ионов цинка в свою кристаллическую структуру. Рассмотрены два подхода к гидротермальному синтезу диоксида марганца: реакция между сульфатом марганца и перманганатом калия при 160°C (MnO₂-I) и гидротермальная обработка раствора перманганата калия при 220°C (MnO₂-II). Структурный анализ показал, что оба метода синтеза дают в качестве основного продукта диоксид марганца со структурой бирнессита. Вместе с тем электрохимические свойства полученных материалов в макетах водных цинк-ионных аккумуляторов оказались различны. Материал MnO₂-II демонстрирует более высокую начальную емкость (180 мА ч г⁻¹ при токе 0.3 А г⁻¹), но в то же время его циклическая стабильность ниже на 40% по сравнению с материалом MnO₂-I. Это может быть связано с более развитой площадью поверхности активного материала и меньшей степенью кристалличности.

Ключевые слова: диоксид марганца, гидротермальный синтез, цинк-ионный аккумулятор, электрохимические характеристики

DOI: 10.31857/S042485702312006X, **EDN:** QBSQGV

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых видов практических и экологически безопасных источников энергии является одной из наиболее актуальных задач в последние годы. На данный момент наиболее широко представлены литий-ионные аккумуляторы, однако у них есть ряд недостатков. В частности, выделяют: а) токсичность катодных материалов на основе оксида кобальта и смешанных оксидов на его основе; б) взрывоопасность вследствие использования горючих растворителей на основе органических карбонатов; в) небольшое количество лития в земных ресурсах и, как следствие, дороговизна лития. В качестве альтернативных источников тока рассматриваются натрий-ионные аккумуляторы [1], а также мультивалентные металл-ионные системы [2, 3]. Среди последних водные цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) представляют интерес ввиду нетоксичности цинка, его дешевизны, возможности использовать водные растворы электролитов, а также низкого окислительно-восстановительного потенциала перехода Zn/Zn²⁺ (–0.76 В отн. Н₂/Н⁺) [4].

В качестве катодных материалов для ЦИА рассматривается широкий круг неорганических соединений: оксиды ванадия и марганца, аналоги берлинской лазури, дихалькогениды переходных металлов [5]. Среди них оксиды марганца, в частности диоксид марганца MnO₂ отличается наиболее высокой плотностью энергии, связанной с потенциалом перехода 1.3–1.5 В отн. Zn/Zn²⁺, дешевизной и экологичностью [6–10]. Диоксид марганца способен образовывать различные структурные типы и полиморфные модификации: туннельные (α-, β-, γ-MnO₂), шпинельные (ε-, R-MnO₂, MeMn₂O₄), слоистые (δ-MnO₂) [11]. Одной из наиболее привлекательных для использования в ЦИА является слоистая модификация MnO₂ со структурой бирнессита (или δ-MnO₂) ввиду большого межслоевого расстояния (≈7 Å), что облегчает транспорт ионов цинка в кристаллическую решетку оксида, что приводит к улучшению электрохимических свойств катодных материалов [12–14].

В зависимости от условий синтеза можно получить различные полиморфные модификации

диоксида марганца. Наиболее часто применяется гидротермальный синтез, в котором варьируются условия проведения реакций [15–17]. Однако при изменении кислотности среды или температуры можно получить не только δ - MnO_2 , но и туннельную модификацию β - MnO_2 [18]. Кроме того, в зависимости от условий синтеза также меняется морфология и, как следствие, электрохимические свойства катодных материалов.

Целью данной работы было синтезировать диоксид марганца слоистой структуры (δ - MnO_2) различными способами и изучить влияние состава реакционной смеси и условий проведения синтеза как на морфологические параметры, так и на электрохимические свойства катодных материалов в макете цинк-ионного аккумулятора. В зависимости от состава раствора и температуры гидротермального синтеза наблюдается различная степень кристалличности получаемых оксидов, которая в свою очередь оказывает влияние на электрохимические свойства катодных материалов, в частности на стабильность в ходе длительного циклирования. Отдельный интерес представляло изучение электрохимических свойств материала, полученного гидротермальной обработкой раствора KMnO_4 , поскольку ранее он не исследовался в качестве материала катода для цинк-ионных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки δ - MnO_2 были получены гидротермальным методом с использованием ранее приведенных в литературе методик синтеза [12, 18]. Для синтеза использовались перманганат калия KMnO_4 (“х. ч.”) и сульфат марганца MnSO_4 (“ч. д. а.”, ЛенРеактив, РФ).

Синтез с участием KMnO_4 и MnSO_4 (I метод)

Для синтеза был приготовлен 0.036 М раствор KMnO_4 путем растворения 0.2878 г перманганата калия в 50 мл деионизованной воды. К полученному раствору было добавлено 0.0458 г сульфата марганца MnSO_4 , так что молярное соотношение компонентов составило 6 : 1 в соответствии с [12]. Полученный раствор перемешивался на магнитной мешалке 30 мин, после чего содержимое было перенесено в стальной автоклав. Синтез проводился при 160°C в течение 12 ч. Полученный черный порошок был промыт деионизованной водой с использованием центрифуги (скорость вращения 4500 об. мин⁻¹, время 5 мин), после чего высушен под вакуумом при 55°C в течение 18 ч. Выход реакции составил 60%. Материал далее обозначен как MnO_2 -I.

Гидротермальная обработка KMnO_4 (II метод)

Был приготовлен 0.025 М раствор перманганата калия путем растворения 0.200 г соли в 50 мл воды при перемешивании в течение 30 мин, после чего был помещен в стальной автоклав. Синтез проводился при температуре 220°C в течение 24 ч [18]. Полученный черный порошок был промыт деионизованной водой с использованием центрифуги (скорость вращения 4500 об. мин⁻¹, время 5 мин), после чего высушен под вакуумом при 60°C в течение 20 ч. Выход реакции составил $\approx 98\%$. Материал далее обозначен как MnO_2 -II.

Характеризация полученных материалов

Анализ фазового состава синтезированных оксидов осуществлялся методом рентгеновской дифракции в диапазоне 10°–70° с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) на дифрактометре Bruker-AXS D8 DISCOVER (Германия) при шаге сканирования 0.02°. Морфология полученных частиц исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе SUPRA 40VP Carl Zeiss (Германия). Элементный анализ поверхности полученных материалов проводился методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Термический анализ проводили методом термogravиметрии с использованием термомикровесов Netzsch TG 209 F1 Libra (Германия).

Приготовление и тестирование катодных материалов

Синтезированные материалы были смешаны в агатовой ступке с аморфным углеродом (сажей) (Timcal Inc, Бельгия) и связующим компонентом поливинилиденфторидом, растворенным в N-метил-2-пирролидоне от Aldrich, США, в соотношении 70 : 20 : 10. Полученная смесь перемешивалась в ступке в течение 20 мин. Затем полученную суспензию наносили на титановую фольгу ($l = 20$ мкм) при помощи аппликатора (толщина нанесения 150 мкм). Материалы были высушены под вакуумом при 50°C в течение суток, далее подвергались прокатке для более полного прижима материала к токоподложке. Загрузка материала на электрод составила ≈ 1 –1.5 мг см⁻².

Для электрохимических тестов были собраны макеты цинк-ионных аккумуляторов в ячейках типоразмера CR2032, в качестве анода использовался металлический цинк, электролит – водный раствор 2 М ZnSO_4 /0.1 М MnSO_4 (ЛенРеактив, РФ), в качестве сепаратора использовалось стекловолокно Whatman GF/A. Тестирование методом гальваностатического заряд/разряда проводилось на автоматической гальваностатической рабочей станции CT-4008 (Neware Co., Китай) в

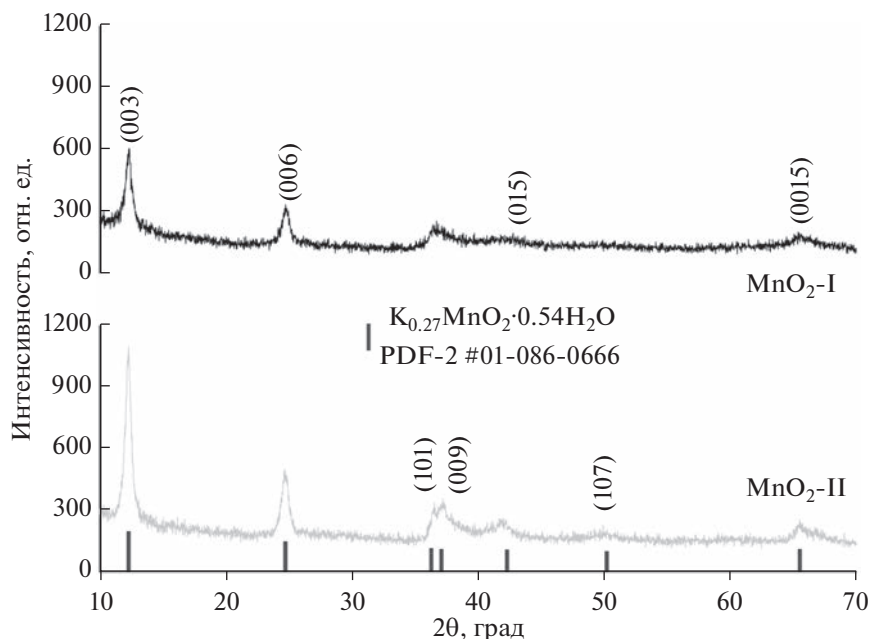


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы диоксида марганца MnO_2 , синтезированного различными способами.

диапазоне напряжений 1.0–1.8 В относительно Zn/Zn^{2+} при токах 0.1–5.0 А г⁻¹. Исследования методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии электрохимического импеданса осуществлялись на потенциостате/гальваностате Biologic BCS-805 (Biologic, Франция). Измерения ЦВА проводились при скорости развертки 0.1 мВ с⁻¹ в диапазоне значений $E = 1.0\text{--}1.8$ В. Спектры электрохимического импеданса записывались в диапазоне частот 10 кГц–0.1 Гц с амплитудой 5 мВ в ходе разряда при величинах $E = 1.48, 1.38$ и 1.30 В. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре, которая составляла $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичная характеристика полученных материалов методом рентгеновской дифракции показала, что вне зависимости от состава раствора и температуры синтеза был получен диоксид марганца, допированный калием, со структурой бирнессита (рис. 1). Полученные результаты коррелируют с представленными в литературе данными рентгеновской дифракции [12, 18, 19] (дифракционная карточка 00-080-1098), что подтверждает воспроизводимость обеих методик. На дифрактограммах видны два интенсивных пика при 12.3° и 24.7° , которые соответствуют плоскостям (003) и (006), а также ряд спаренных пиков, характерных для слоистых кристаллических структур. Наличие ионов калия в структуре связано с избытком KMnO_4 в реакционных системах,

кроме того, они удерживают слои диоксида марганца на фиксированных расстояниях. Элементный состав полученного продукта близок к установленному ранее для диоксида марганца с аналогичной структурой [19] и может быть записан как $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с карточкой (PDF-2 #01-086-0666).

Кроме того, по сопоставлению интенсивности пиков можно сделать выводы о различии в степени кристалличности порошков: видно, что для образца $\text{MnO}_2\text{-I}$ пики меньше по интенсивности, чем для образца $\text{MnO}_2\text{-II}$, а также несколько шире. Это косвенное свидетельство того, что материал, полученный по методике II, обладает большей степенью кристалличности.

Морфология полученных порошков исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Как видно, для образца $\text{MnO}_2\text{-I}$ наблюдается тенденция к образованию агломератов больших размеров (≈ 90 мкм), на которых слабо различимы отдельные кристаллы (рис. 2а), при увеличении масштаба также отсутствуют четко выраженные кристаллические фрагменты что подтверждает более аморфную структуру (рис. 2б). Напротив, для образца $\text{MnO}_2\text{-II}$ отчетливо видно, что агломераты состоят из отдельных, более мелких частиц размером от 1.5 до 6 мкм, которые различимы и при дальнейшем увеличении (рис. 2г, 2д). Тем не менее, оба этих материала состоят из случайно ориентированных слоистых структур, напоминающих “наноцветки” или нанолисты (рис. 2в, 2е). Подобная морфология подтверждает слоистую структуру диоксида марганца. Таким образом,

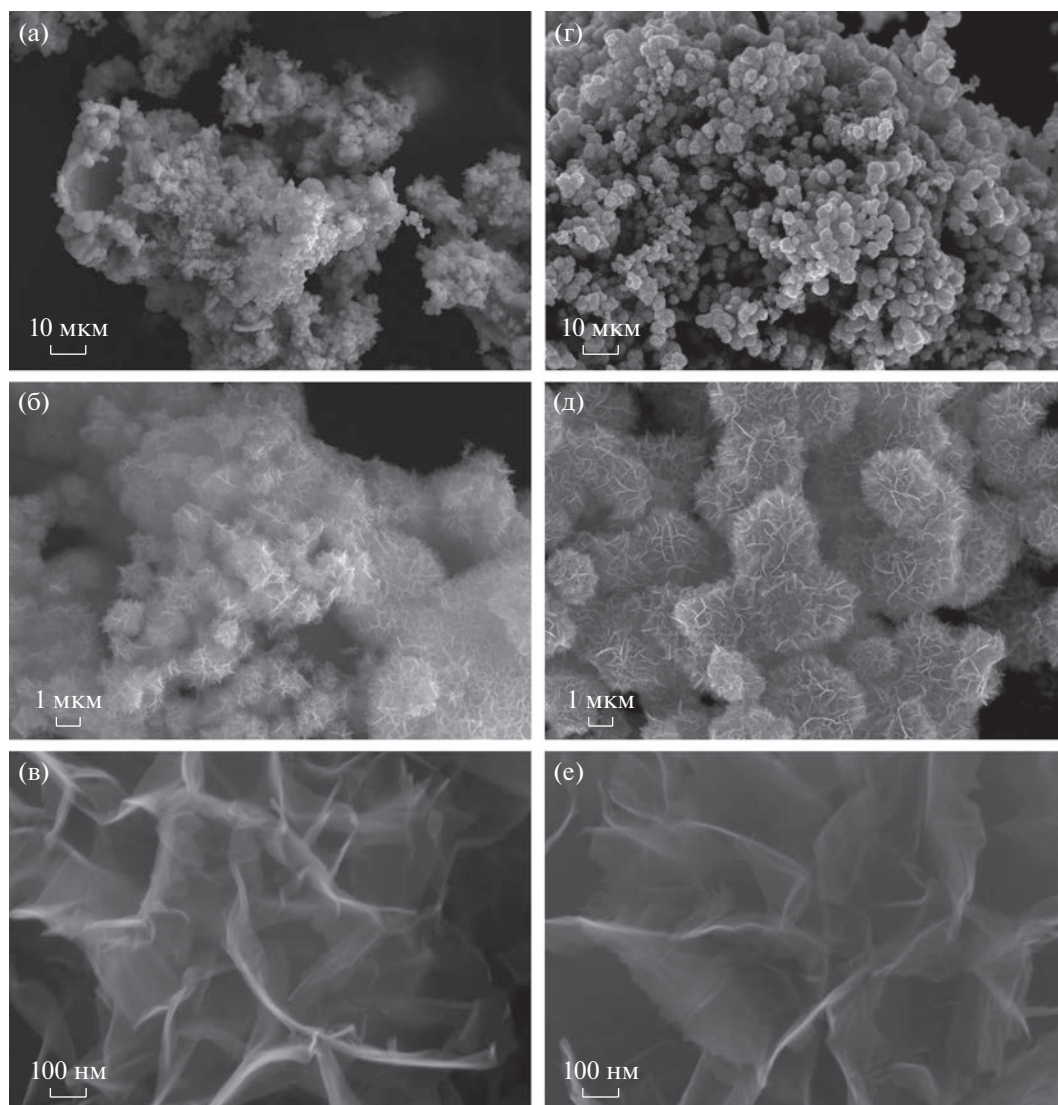


Рис. 2. СЭМ-изображения порошков диоксида марганца, синтезированных первым (а–в) и вторым (г–е) способом при разных разрешениях.

исходные реагенты и условия (в частности температура) синтеза оказывает влияние на микроморфологию получаемых материалов.

Термический анализ синтезированных оксидов приведен на рис. 3. Видно, что при температурах до 150°C образцы теряют около 7% по массе на воздухе и 8% массы в атмосфере аргона за счет испарения адсорбированной и кристаллизационной воды. Как видно из дифференциальных профилей потери массы (DTG), пики испарения разных типов воды практически неразличимы, что свидетельствует как о близости температур испарения воды, так и о малом содержании кристаллизационной воды в материале, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. При $T > 350^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона наблюдается дальнейшее снижение массы, которое может быть

связано с разрушением материала (частичным восстановлением Mn^{4+}) [20].

Электрохимические свойства электродных материалов изучались в водном растворе 2 М $\text{ZnSO}_4/0.1$ М MnSO_4 в макете цинк-ионного аккумулятора. Добавление катионов Mn^{2+} в состав электролита было обусловлено необходимостью подавить частичное растворение MnO_2 -анода, наблюдаемое в ходе циклирования [21, 22]. На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы для обоих типов катодных материалов. На ЦВА-кривых наблюдается две пары пиков при $E_1 = 1.57/1.25$ В и $E_2 = 1.61/1.37$ В. Согласно литературным данным, первая пара пиков отвечает обратимой интеркаляции катионов цинка в структуру $\delta\text{-MnO}_2$, в ходе разряда процесс инжекции сопряжен с образованием основной соли

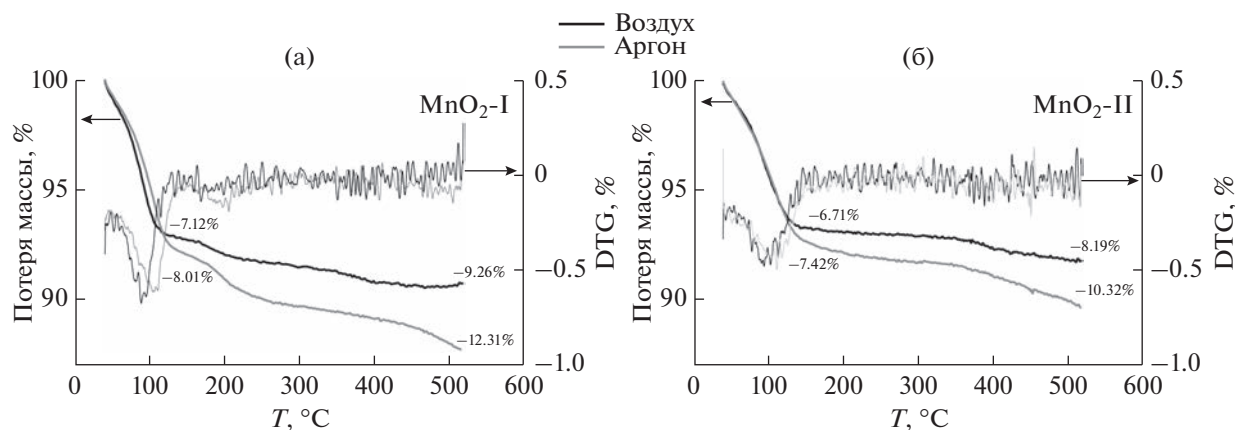


Рис. 3. Термогравиметрические кривые и DTG-зависимости для образцов диоксида марганца, полученные первым (а) и вторым (б) методом.

цинка $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (ZHS); вторая пара пиков отвечает процессам интеркаляции и деинтеркаляции протонов H^+ , присутствующих в водном растворе [16, 26].

Сопоставление вольтамперограмм показывает, что для обоих катодных материалов при низкой скорости развертки значения удельного тока, а значит, значения удельной емкости близки. Однако в ходе дальнейшего циклирования материалов прослеживаются следующие тенденции (рис. 5). Для образца $\text{MnO}_2\text{-I}$ наблюдается быстрый рост анодного и катодного токов пиков от 1-го цикла к 5-му и продолжается менее интенсивное увеличение вплоть до 20-го цикла, после чего величина тока стабилизируется (рис. 5а). Рост токов объясняется как более полной “прора-

боткой” электродного материала, так и сопутствующим процессом осаждения фазы MnO_x из раствора электролита [21]. Образец $\text{MnO}_2\text{-II}$, синтезированный из чистого KMnO_4 , демонстрирует рост анодного тока после первого катодного цикла, при этом величина тока на катодной кривой меняется незначительно. После пятого цикла происходит незначительное падение тока и его последующая стабилизация (рис. 5б). Причиной такого поведения может быть разница в кристалличности исходных материалов: с более аморфным материалом процессы интеркаляции и сопутствующий процесс осаждения MnO_x на поверхность катода протекает легче, чем для высоkokристаллического оксида. Подобный эффект широко известен для катодных материалов на основе оксидов ванадия [23, 24], а также был показан для катодов на основе MnO_2 [19, 25]. Для обоих материалов на ЦВА-кривых наблюдается смещение анодных пиков в более положительную область, катодных в сторону уменьшения напряжения. Также четко разделенные анодные пики с ростом количества циклов становятся менее выражены, и на кривых наблюдается один широкий анодный пик.

Функциональные свойства катодных материалов, а именно разрядная удельная емкость и ее зависимость от плотности тока и числа циклов, были изучены методом гальваностатического разряд/заряда (рис. 6). На рис. 6а приведены зависимости емкости от тока разряда для двух типов материалов. Видно, что начальная емкость практически вдвое выше для $\text{MnO}_2\text{-II}$ — 222 мА ч г^{-1} , в то время как для материала $\text{MnO}_2\text{-I}$ емкость первого цикла составляет 103 мА ч г^{-1} . Тем не менее, в случае катода, полученного по методике I, при низких токах наблюдается рост удельной емкости при постоянстве плотности тока, что вызвано дополнительным осаждением MnO_x из раствора

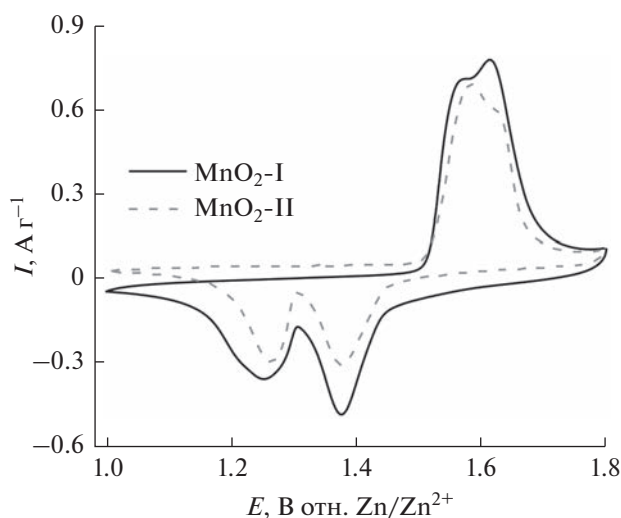


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (пятый цикл) катодных материалов на основе MnO_2 , полученных различными способами, при скорости развертки $\nu = 0.1 \text{ мВ с}^{-1}$.

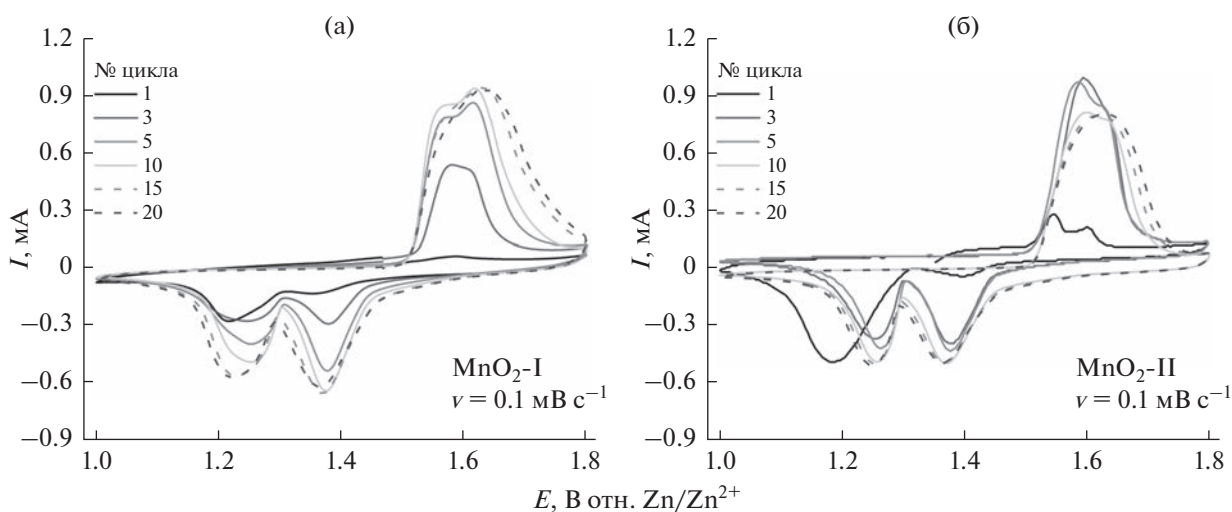


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы катодных материалов на основе MnO_2 , полученных по методу I (а) и II (б) в зависимости от номера цикла при скорости развертки $\nu = 0.1 \text{ мВ с}^{-1}$.

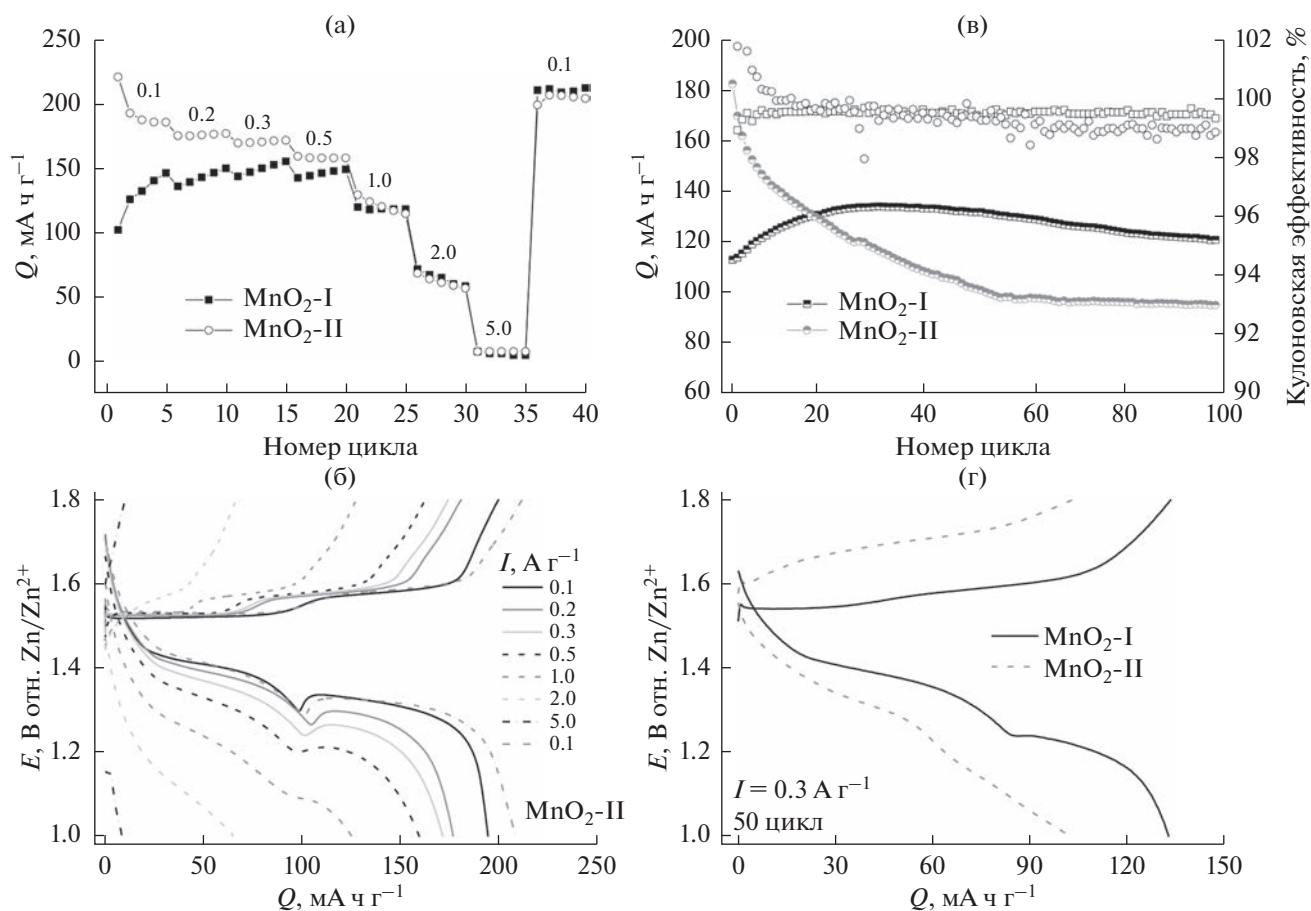


Рис. 6. Функциональные свойства макетов $\delta\text{-MnO}_2/\text{Zn}$: зависимость удельной емкости от тока разряда (а), циклическая стабильность при токе 0.3 А г^{-1} (в), заряд/разрядные кривые для MnO_2 -катода, полученного по методике II (б) и для разных материалов при токе 0.3 А г^{-1} (г).

электролита. В диапазоне плотностей тока $0.5\text{--}5.0\text{ А г}^{-1}$ удельные емкости материалов имеют сопоставимые значения.

Особый интерес представляло изучение электрохимического отклика $\text{MnO}_2\text{-II}$ катода как нового материала для ЦИА. Заряд/разрядные кривые при различных плотностях тока приведены на рис. 6б. При низких токах на разрядной кривой наблюдаются два четко выраженных плато при $E = 1.4$ и 1.28 В , отвечающие процессам интеркаляции ионов H^+ и Zn^{2+} соответственно [16, 26]. На зарядной кривой наблюдается два плато при величине $E \approx 1.55\text{ В}$, которые соответствуют процессам экстракции ионов цинка и протонов в раствор. Величины напряжений наблюдаемых плато хорошо коррелируют с пиками на ЦВА. При повышении тока от 1 до 5 А г^{-1} плато становятся менее выраженными вследствие высокой скорости процесса и низкой степени “проработки” активного материала.

Циклическая стабильность при токе 0.3 А г^{-1} показана на рис. 6в. Для более аморфного материала начальная емкость составила 113.6 мА ч г^{-1} , а для кристаллического оксида наблюдалась стартовая емкость 183.3 мА ч г^{-1} . Тем не менее, в ходе длительного циклирования для $\text{MnO}_2\text{-I}$ наблюдался сперва рост емкости до 134.7 мА ч г^{-1} в течение 30 циклов, после чего падение составило 10% от максимального значения. Для $\text{MnO}_2\text{-II}$, несмотря на присутствие добавки MnSO_4 в растворе, процесс осаждения MnO_x не привел к значи-

тельному положительному эффекту: наблюдалось сперва резкое (в течение 25 циклов), а затем более плавное снижение емкости, которая стабилизировалась после 60 циклов, в результате чего сохранилось только 52% от первоначальной емкости. Кулоновская эффективность для обоих материалов близка к 100%.

Разница между материалами также отчетливо видна на заряд/разрядных кривых. Для аморфного оксида марганца наблюдаются два слабо разделенных плато на зарядной кривой при $E = 1.56$ и 1.60 В , которым отвечают плато на разрядной кривой при $E = 1.37$ и 1.22 В . Излом на разрядной кривой при $E = 1.24\text{ В}$ вызван изменением pH раствора ввиду инъекции протонов на первом разрядном плато и началом интеркаляции ионов Zn^{2+} [14, 27], а также параллельным процессом образования на поверхности электрода электрохимически инертного слоя сульфата гидроксоцинка ZHS [28]. Для кристаллического MnO_2 зарядные и разрядные плато выражены слабее, поляризация электрода выше по сравнению с более аморфным материалом. Это может быть связано с возрастающим сопротивлением переносу заряда в катодном материале $\text{MnO}_2\text{-II}$ и одновременном понижении скорости диффузии ионов в кристаллическую решетку.

Для оценки кинетических, в частности диффузионных, ограничений была использована спектроскопия электрохимического импеданса. На рис. 7 представлены спектры для двух материалов, полученные в процессе разряда при близких

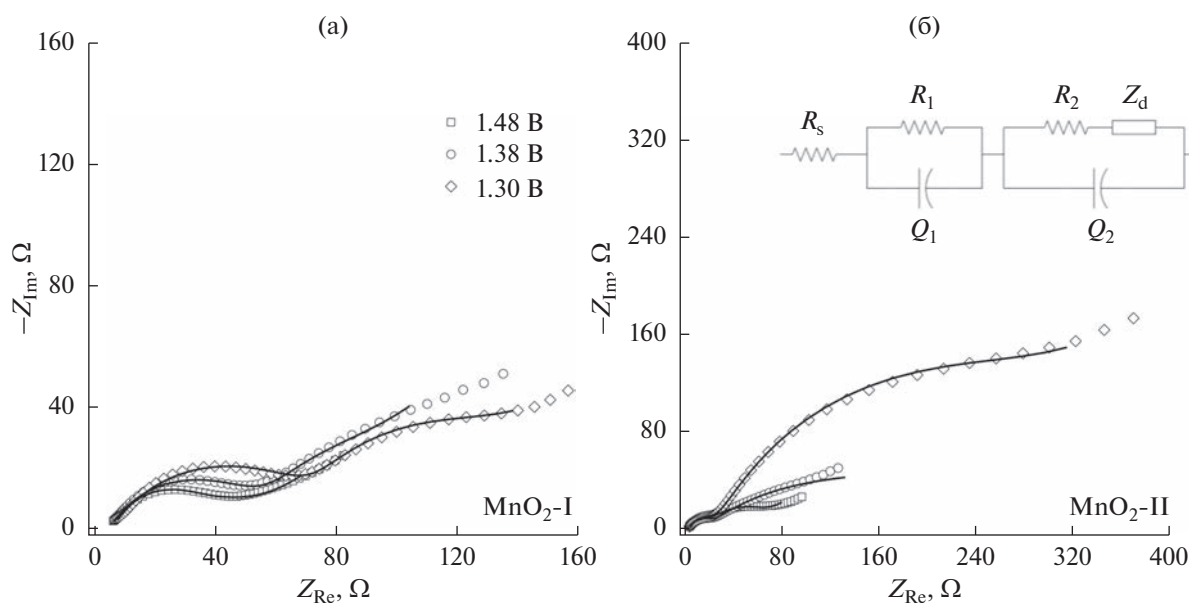


Рис. 7. Спектры импеданса для ячеек $\text{MnO}_2//\text{Zn}$ на основе $\text{MnO}_2\text{-I}$ (а) и $\text{MnO}_2\text{-II}$ (б), полученные при различных напряжениях в ходе разряда после 20 циклов при токе 0.3 А г^{-1} . На врезке указана эквивалентная схема, точками на графике обозначены экспериментальные данные, линиями — расчетные импедансные спектры, соответствующие эквивалентной схеме.

Таблица 1. Рассчитанные параметры спектров импеданса Zn//MnO₂ ячеек по эквивалентной схеме (рис. 7) в зависимости от приложенного напряжения

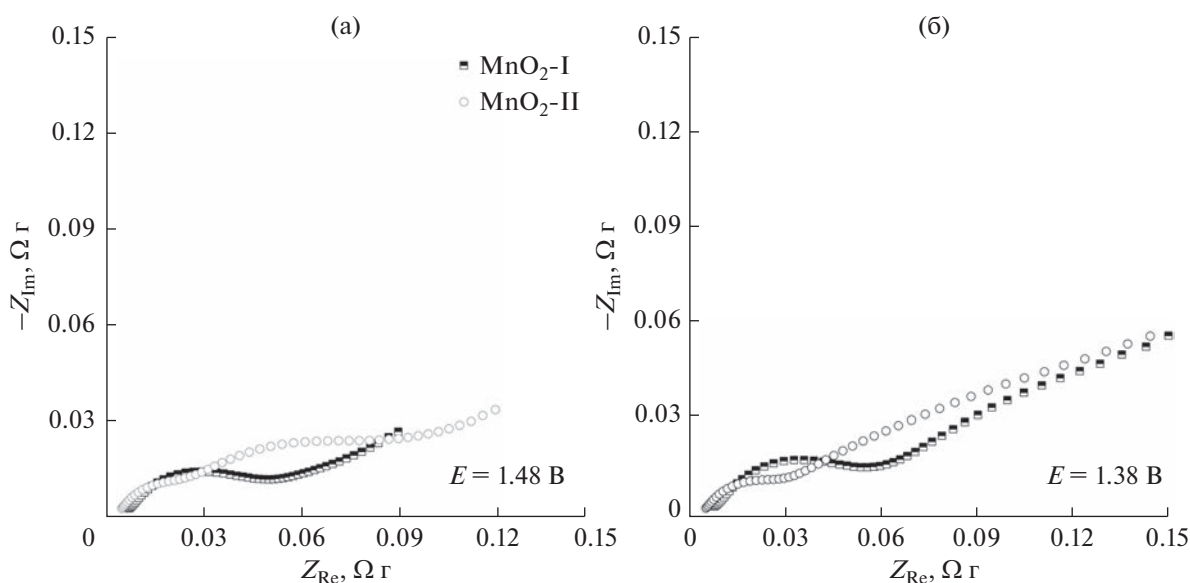
Образец	E , В	R_s , Ом	R_1 , Ом	Q_1 , $\Phi \text{ с}^{n-1}$	n	R_2 , Ом	Q_2 , $\Phi \text{ с}^{n-1}$	n	Z_d , Ом $\text{с}^{-1/2}$
MnO ₂ -I	1.48	3.40	16.87	8.73×10^{-5}	0.90	40.22	3.35×10^{-3}	0.40	22.41
	1.38	5.09	17.98	1.76×10^{-4}	0.89	50.74	9.53×10^{-3}	0.68	49.93
	1.30	5.75	70.90	2.27×10^{-4}	0.88	62.22	3.31×10^{-3}	0.64	26.43
MnO ₂ -II	1.48	2.22	21.80	2.07×10^{-4}	0.74	45.57	1.03×10^{-3}	0.68	29.13
	1.38	3.86	16.64	3.69×10^{-5}	0.89	41.16	2.90×10^{-3}	0.62	57.61
	1.30	2.90	21.89	8.41×10^{-5}	0.79	226.7	1.33×10^{-3}	0.77	100.2

к потенциалам редокс-переходов значениях напряжения ячейки: 1.48, 1.38 и 1.30 В. Видно, что для материала MnO₂-I форма спектра слабо зависит от напряжения: наблюдаются две полуокружности в области средних и низких частот, а также присутствует линейный участок, который имеет наклон в 45°, отвечающий диффузионным ограничениям. Форма спектров импеданса может быть удовлетворительно описана приводимой в литературе эквивалентной схемой [14, 29, 30]. В данной схеме межфазное сопротивление R_1 отвечает границе раздела на границе цинковый анод/электролит, сопротивление R_2 формируется на границе раздела фаз катод/электролит или же определяется совокупностью цинкового анода и катодного материала, диффузионное сопротивление Z_d отвечает интеркаляции ионов в структуру MnO₂ катода [14].

Спектры импеданса для материала MnO₂-II могут быть описаны той же эквивалентной схемой, однако следует отметить менее четкие переходы от полуокружности к линейному участку. Также происходит заметное увеличение диаметра

полуокружности при переходе от $E = 1.38$ В к $E = 1.30$ В.

При анализе спектров по методу эквивалентных схем, результаты которого приведены в табл. 1, было получено, что независимо от напряжения ячейки сопротивление R_1 близко к 20 Ом, за исключением спектра при величине $E = 1.30$ В для MnO₂-I. Подобное наблюдение позволяет предположить, что данное сопротивление отвечает одной и той же границе раздела фаз, которой является цинковый анод. Резкий скачок для MnO₂-I при $E = 1.30$ В может быть объяснен общей пассивацией ячейки при осаждении двойной соли сульфата гидроксоцинка. Для межфазного сопротивления R_2 наблюдаются иные тенденции: его значение при $E = 1.48$ В несколько меньше для материала MnO₂-I и увеличивается с ростом потенциала. Для MnO₂-II наблюдается резкое увеличение R_2 при $E = 1.30$ В, что может быть связано с формированием непроводящей фазы на поверхности электрода. При отнесении спектров к массе активного компонента видно, что тенденции к изменению сопротивления сохраняются (рис. 8).

**Рис. 8.** Спектры импеданса для ячеек MnO₂//Zn, нормированные на массу электроактивного компонента, полученные при $E = 1.48$ (а) и 1.38 В (б).

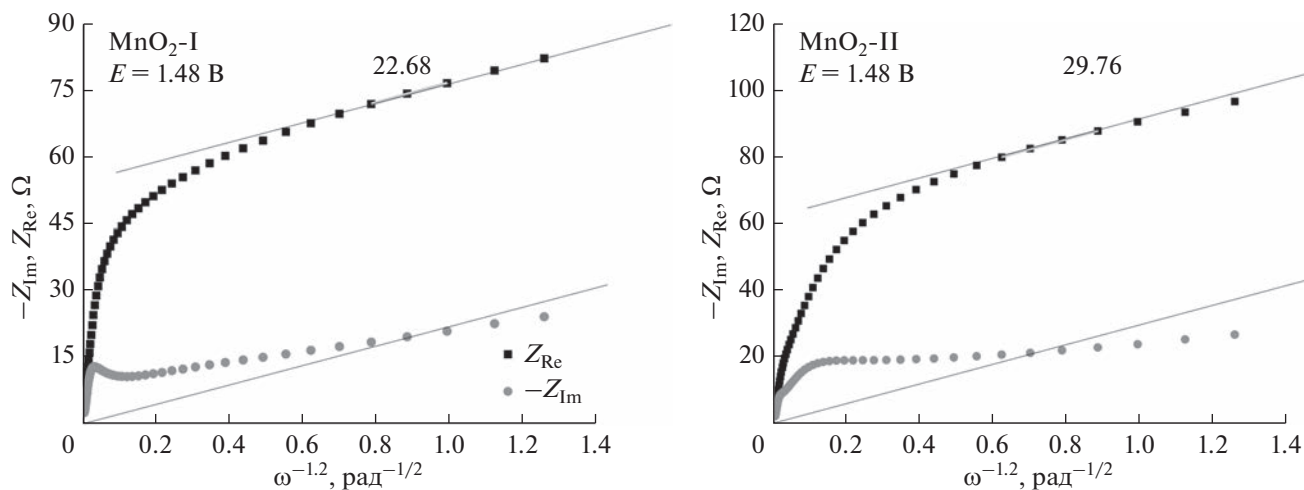


Рис. 9. Зависимости Z_{Re} , $-Z_{\text{Im}} - \omega^{-1/2}$ для ячеек $\text{MnO}_2//\text{Zn}$, полученные при $E = 1.48 \text{ В}$.

Дополнительно были проанализированы участки кривых в области более низких частот с целью оценки диффузионного сопротивления Варбурга, которые возможны при интеркаляции катионов H^+ и Zn^{2+} в кристаллическую решетку катодного материала. Анализ был проведен не только по эквивалентной схеме (см. табл. 1), но и на основе зависимостей Z_{Re} , $-Z_{\text{Im}} - \omega^{-1/2}$ (рис. 9). При величине напряжения $E = 1.48 \text{ В}$ видно, что полученные различными способами величины диффузионного импеданса и констант Варбурга коррелируют между собой. Для материала $\text{MnO}_2\text{-I}$ величины Z_d ниже, чем в случае $\text{MnO}_2\text{-II}$, что говорит об облегченном транспорте ионов в структуру более аморфного материала, что также ранее наблюдалось сообщалось в [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было выявлено, что условия гидротермального синтеза MnO_2 , в частности состав реагентов и температура, оказывают влияние на кристалличность образца и на его микроморфологию при сохранении наноструктуры. В случае гидротермальной обработки раствора перманганата калия получается материал с большей степенью кристалличности, в то время как продукт взаимодействия перманганата и сульфата марганца обладает более выраженной аморфностью.

Различия в кристалличности оказывают влияние на функциональные свойства макетов цинковых аккумуляторов, в частности на стабильность емкости в ходе длительного циклирования. Различными электрохимическими методами было показано, что в случае оксида с большей степенью кристаллизации начальная удельная емкость выше, чем для более аморфного материала, однако вследствие интеркаляции сольватированного

катиона цинка материал претерпевает необратимые изменения и быстро деградирует, демонстрируя только 52% от начальной емкости после 100 циклов заряд/разряда при токе 0.3 А г^{-1} . В аналогичных условиях циклирования более аморфный материал сохраняет 90% от максимального значения емкости. Причиной может быть меньшая скорость диффузии ионов в кристаллическую решетку материала с большей степенью кристалличности, что следует из анализа спектров импеданса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термogrавиметрический анализ были проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 21-53-53012.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы М.А. Каменский, С.Н. Елисеева и В.В. Кондратьев разработали план и методики проведения эксперимента. Авторы А.Ю. Попов и М.А. Каменский синтезировали образцы и провели их элек-

трохимическое исследование, а также участвовали в обработке данных. Авторы М.А. Каменский, С.Н. Елисеева и В.В. Кондратьев участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hwang, J.Y., Myung, S.T., and Sun, Y.K., Sodium-ion batteries: Present and future, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, p. 3529.
2. Xie, J. and Zhang, Q., Recent progress in multivalent metal (Mg, Zn, Ca, and Al) and metal-ion rechargeable batteries with organic materials as promising electrodes, *Small*, 2019, vol. 15, p. 1805061.
3. Liang, Y., Dong, H., Aurbach, D., and Yao, Y., Current status and future directions of multivalent metal-ion batteries, *Nat. Energy*, 2020, vol. 5, p. 646.
4. Borchers, N., Clark, S., Horstmann, B., Jayasayee, K., Juel, M., and Stevens, P., Innovative zinc-based batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 484, p. 229309.
5. Zhou, T., Zhu, L., Xie, L., Han, Q., Yang, X., Chen, L., Wang, G., and Cao, X., Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, vol. 605, p. 828.
6. Selvakumaran, D., Pan, A., Liang, S., and Cao, G., A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 18209.
7. Chen, L., An, Q., and Mai, L., Recent advances and prospects of cathode materials for rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 6, p. 1900387.
8. Mathew, V., Sambandam, B., Kim, S., Kim, S., Park, S., Lee, S., Alfuruqi, M.H., Soundharrajan, V., Islam, S., Putro, D.Y., Hwang, J.-Y., Sun, Y.-K., and Kim, J., Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: a focused view on performance, mechanism, and developments, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 2376.
9. Guo, X., Yang, S., Wang, D., Chen, A., Wang, Y., Li, P., Liang, G., and Zhi, C., The energy storage mechanisms of MnO₂ in batteries, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 30, p. 100769.
10. Zhang, Z., Li, W., Shen, Y., Wang, R., Li, H., Zhou, M., Wang, W., Wang, K., and Jiang, K., Issues and opportunities of manganese-based materials for enhanced Zn-ion storage performances, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 45, p. 103729.
11. Post, J.E., Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1999, vol. 96, p. 3447.
12. Jin, Y., Zou, L., Liu, L., Engelhard, M.H., Patel, R.L., Nie, Z., Han, K.S., Shao, Y., Wang, C., Zhu, J., Pan, H., and Liu, J., Joint charge storage for high-rate aqueous zinc–manganese dioxide batteries, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1900567.
13. Alfuruqi, M.H., Islam, S., Putro, D.Y., Mathew, V., Kim, S., Jo, J., Kim, S., Sun, Y.-K., Kim, K., and Kim, J., Structural transformation and electrochemical study of layered MnO₂ in rechargeable aqueous zinc-ion battery, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 276, p. 1.
14. Li, G., Huang, Z., Chen, J., Yao, F., Liu, J., Li, O.L., Sun, S., and Shi, Z., Rechargeable Zn-ion batteries with high power and energy densities: A two-electron reaction pathway in birnessite MnO₂ cathode materials, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 1975.
15. Wang, F., Lai, Y., Zhang, Y., Ou, P., Wu, P., Zhu, H., Chen, Z., and Li, S., Preparation of novel hollow δ -MnO₂ composite sphere for supercapacitors and degradation of bisphenol A, *Mater. Res. Bull.*, 2019, vol. 115, p. 257.
16. Wang, H., Liang, M., Gao, J., Ma, C., He, Z., Zhao, Y., and Miao, Z., Robust structural stability of flower-like δ -MnO₂ as cathode for aqueous zinc ion battery, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, vol. 643, p. 128804.
17. Peng, H., Fan, H., Yang, C., Tian, Y., Wang, C., and Sui, J., Ultrathin δ -MnO₂ nanoflakes with Na⁺ intercalation as a high-capacity cathode for aqueous zinc-ion batteries, *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, p. 17702.
18. Егорова, А.А., Бушкова, Т.М., Колесник, И.В., Япрынцева, А.Д., Котцов, С.Ю., Баранчиков, А.Е. Селективный синтез полиморфных модификаций диоксида марганца гидротермальной обработкой водных растворов KMnO₄. *Журн. неорганич. химии*. 2021. Т. 66. С. 141. [Egorova, A.A., Bushkova, T.M., Kolesnik, I.V., Yapyrintsev, A.D., Kottsov, S.Y., and Baranchikov, A.E., Selective synthesis of manganese dioxide polymorphs by the hydrothermal treatment of aqueous KMnO₄ solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2021, vol. 66, p. 146.]
19. Wu, Y., Fee, J., Tobin, Z., Shirazi-Amin, A., Kerns, P., Dissanayake, S., Mirich, A., and Suib, S.L., Amorphous manganese oxides: an approach for reversible aqueous zinc-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 1627.
20. Yang, X., Makita, Y., Liu, Z.H., Sakane, K., and Ooi, K., Structural characterization of self-assembled MnO₂ nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals, *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, p. 5581.
21. Soundharrajan, V., Sambandam, B., Kim, S., Islam, S., Jo, J., Kim, S., Mathew, V., Sun, Y., and Kim, J., The dominant role of Mn²⁺ additive on the electrochemical reaction in ZnMn₂O₄ cathode for aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 28, p. 407.
22. Qiu, C., Zhu, X., Xue, L., Ni, M., Zhao, Y., Liu, B., and Xia, H., The function of Mn²⁺ additive in aqueous electrolyte for Zn/ δ -MnO₂ battery, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 351, p. 136445.
23. Zhang, S., Liu, Z., Li, L., Tang, Y., Li, S., Huang, H., and Zhang, H., Electrochemical activation strategies of a novel high entropy amorphous V-based cathode material for high-performance aqueous zinc-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 18488.
24. Zhang, Y., Huang, R., Wang, X., Wang, Z., Song, B., Du, Y., Lu, Q., Chen, X., and Sun, J., Facile large-scale preparation of vanadium pentoxide -polypyrrole composite for aqueous zinc-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 907, p. 164434.

25. Huang, C., Wu, C., Zhang, Z., Xie, Y., Li, Y., Yang, C., and Wang, H., Crystalline and amorphous MnO_2 cathodes with open framework enable high-performance aqueous zinc-ion batteries, *Front. Mater. Sci.*, 2021, vol. 15, p. 202.
26. Liu, D.-S., Mai, Y., Chen, S., Liu, S., Ang, E.H., Ye, M., Yang, Y., Zhang, Y., Geng, H., and Li, C.C., A 1D–3D interconnected δ - MnO_2 nanowires network as high-performance and high energy efficiency cathode material for aqueous zinc-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 370, p. 137740.
27. Huang, J., Wang, Z., Hou, M., Dong, X., Liu, Y., Wang, Y., and Xia, Y., Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery, *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, p. 2906.
28. Efremova, A.O., Volkov, A.I., Tolstopyatova, E.G., and Kondratiev, V.V., EQCM study of intercalation processes into electrodeposited MnO_2 electrode in aqueous zinc-ion battery electrolyte, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 892, p. 162142.
29. Tan, Y., An, F., Liu, Y., Li, S., He, P., Zhang, N., Li, P., and Qu, X., Reaction kinetics in rechargeable zinc-ion batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 492, p. 229655.
30. Zhang, R., Liang, P., Yang, H., Min, H., Niu, M., Jin, S., Jiang, Y., Pan, Z., Yan, J., Shen, X., and Wang, J., Manipulating intercalation-extraction mechanisms in structurally modulated δ - MnO_2 nanowires for high-performance aqueous zinc-ion batteries, *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 433, p. 133687.

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ Al В РАСТВОРАХ КОН В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ЭТАНОЛ–АЦЕТОНИТРИЛ

© 2023 г. К. В. Рыбалка^а *, Л. А. Бекетаева^а

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

*e-mail: tamaison2000@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Исследовано влияние соединений Ga и In на процесс анодного растворения Al в растворах КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил. Рассмотрено влияние содержания воды в электролите на электрохимическое поведение Al-электрода. Изменение содержания воды в электролите, содержащем добавки соединений Ga и In от 2 до 4%, приводит к двукратному увеличению тока анодного растворения Al. Разрядные гальваностатические кривые в электролите, содержащем добавки Ga^{3+} и In^{3+} , демонстрируют плоское плато разряда вплоть до плотности разрядного тока 8 мА/см².

Ключевые слова: алюминий, КОН, этанол, ацетонитрил, галлий, индий, активация

DOI: 10.31857/S0424857023120113, **EDN:** VDRWPF

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий, благодаря величине объемной удельной емкости в качестве анода химического источника тока (8.04 А ч/дм³), значительно превышающей аналогичную величину для других анодных материалов, давно привлекает внимание исследователей, работающих в области химических источников тока. В 1951 г. был запатентован “сухой элемент” с алюминиевым анодом и катодом на основе диоксида марганца, заполненный водным раствором гидроксида натрия [1]. Известен первичный химический источник тока с алюминиевым анодом и катодом из диоксида марганца, в котором в качестве электролита применяется водный раствор хлорида марганца [2]. В [3] предложен первичный химический источник, включающий анод из алюминия или его сплавов и пастированный положительный электрод, содержащий хлорид алюминия гексагидрат с добавками хроматов аммония, натрия и калия. Деполяризатором служит диоксид марганца. Необходимая консистенция пасты достигается введением воды. В [4] запатентован химический источник, включающий анод из алюминия или его сплавов, электролит на основе водного раствора хлорида хрома в чистом виде, либо в комбинации с добавками хлоридов аммония и алюминия, а также хроматов аммония, натрия и калия. Катодная паста содержит диоксид марганца в качестве деполяризатора. Известен первичный химический ис-

точник тока [5], включающий анод на основе алюминия или его сплавов, водный электролит, содержащий галогениды, а также сульфаты или нитраты. В качестве активного материала положительного электрода используется ряд оксидов металлов. Предпочтение отдается диоксиду марганца. В [6] запатентован источник тока с отрицательным электродом из алюминия или его сплавов и положительным электродом на основе диоксида марганца. В качестве электролита использован водный раствор сульфатов или нитратов с добавками ряда органических соединений. Первичные источники тока с алюминиевым анодом в водных электролитах не нашли практического применения. Использование алюминиевого анода в водных электролитах осложняется активным выделением водорода, что приводит к ускоренному саморазряду таких источников тока. Замена водного электролита на неводный, как и существенное уменьшение доли воды в случае использования водноорганических электролитов, позволяет уменьшить скорость выделения водорода на алюминии и, таким образом, снизить скорость саморазряда источника тока. В большинстве работ, посвященных исследованию электрохимического поведения алюминия в неводных электролитах с целью оценки возможности его использования в качестве анода в химических источниках тока, авторы уделяли внимание главным образом способам предварительной обра-

ботки алюминия и поиску оптимального состава электролита. Во многих электролитах, которые с успехом используются в литиевых источниках тока, Al не может быть использован из-за своей пассивности. В 1 М растворе LiClO_4 во всех изученных в [7] растворителях (пропиленкарбонат, ацетонитрил, диметоксиэтан и γ -бутиролактон) алюминий демонстрировал сильно выраженную пассивность. Пассивность алюминия в этих электролитах обусловлена взаимодействием иона ClO_4^{1-} с алюминием с образованием оксидной пленки, препятствующей его активному растворению [8]. Исследования, проведенные в [9, 10], показали, что достаточно высокую активность при анодном растворении алюминий демонстрирует в растворах AlCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле и γ -бутиролактоне. Исследование влияния различных добавок в 0.3 М раствор $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле показало, что введение Sn^{2+} , Sn^{4+} и Ga^{3+} в раствор приводит к деактивации алюминия, в то время как введение In^{3+} и Hg^{2+} , напротив, влечет за собой его активацию. Добавка 10 мМ In^{3+} в раствор смещает потенциал алюминия на -450 мВ без изменения поляризационного сопротивления электрода. Введение Hg^{2+} приводит к сдвигу потенциала электрода на -457 мВ, однако при этом возрастает его поляризационное сопротивление. Рассмотрено влияние различных активаторов, добавленных в концентрации 100 мМ в виде ацетатов в 1 М раствор AlCl_3 в γ -бутиролактоне, на скорость анодного растворения алюминия. Введение Ga^{3+} в раствор приводит к небольшому снижению активности алюминия, оказывая, таким образом, пассивирующее влияние на алюминиевый электрод. Введение Sn^{4+} позволяет ускорить растворение алюминия, одновременно сдвигая его стационарный потенциал в сторону положительных значений. Аналогичное влияние оказывает введение Sn^{2+} . Введение соединений Hg^{2+} и In^{3+} , напротив, приводит к линейному росту тока анодного растворения алюминия с поляризацией и сдвигу его стационарного потенциала в сторону отрицательных значений на 350 и 100 мВ для Hg^{2+} и In^{3+} соответственно. В [13, 14] подробно исследовано влияние содержания воды в апротонном электролите на электрохимическое поведение Al-анода. Показано, что в растворе AlCl_3 в γ -бутиролактоне и в растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле введение воды оказывает противоположное действие. В растворе AlCl_3 в γ -бутиролактоне введение воды от 0 до 3% (по объему) приводит к росту поляризационного сопротивления и уменьшению скорости окисления алюминия. В 0.3 М растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле введение воды, напротив, увеличивает активность алюминия. Положительное влияние содержания

воды на скорость анодного растворения Al в растворах КОН в этаноле отмечено в [13].

Существенное влияние на электрохимическое поведение Al-электрода оказывает предварительная обработка его поверхности. В [8] поверхность электрода обновляли, срезая тонкий слой металла алмазной пилкой. В [10–12] электрод обрабатывали 10 М раствором КОН, отмывали водой, сушили, полировали алмазным надфилем и обезжиривали ацетоном. Перед регистрацией разрядных кривых на Al-электроде было проведено несколько циклов вольтамперометрии в рабочем электролите, что обеспечивало некоторое увеличение тока окисления.

В настоящем исследовании нами рассмотрены возможности использования в качестве электролита раствора КОН в смеси этанол–ацетонитрил. Использование этого электролита позволяет избежать необходимости проведения трудоемкой предварительной обработки Al-анода. Разрушение изолирующей оксидной пленки на электроде происходит непосредственно в измерительной ячейке при контакте Al с рабочим электролитом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Al-электроды изготавливали из алюминиевого листа чистоты 99.999%. Гладкие листы толщиной 0.5 мм разрезали на прямоугольники 5×10 мм с отводом для электрического контакта. Электрод был закреплен в тefлоновом держателе. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке при температуре 25°C . Температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата U-1. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Вспомогательный электрод был выполнен из платины. Поверхность Al-электрода перед измерением обезжиривали этиловым спиртом. Все измерения проводили после предварительной выдержки Al-электрода в рабочем растворе в течение 1 ч. Растворы электролитов получали с использованием химически чистых и особо чистых реагентов. В качестве растворителя использовали смесь абсолютированного этанола, содержание воды в котором не превышает 0.2%, и ацетонитрила в равных объемах. Все измерения проводили с использованием потенциостата IPC2000 Pro (EKONIKS, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследования проведены в растворах КОН в смеси этанола с ацетонитрилом в соотношении 1/1 по объему. В качестве активизирующих добавок использованы нитраты Ga и In. Перед началом измерений электрод выдерживали в течение 1 ч в рабочем электролите до достижения им постоянного значения потенциала. В нашем предыдущем исследовании анодного

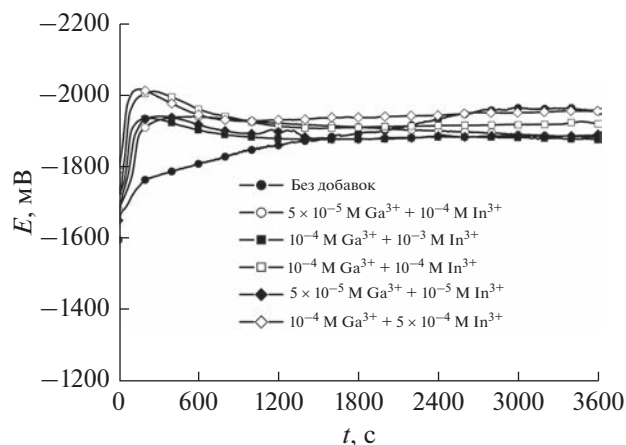


Рис. 1. Зависимость ПРЦ Al-электрода в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды, без добавок и с добавками Ga^{3+} и In^{3+} .

растворения Al в растворах КОН в этаноле [14] было показано, что эффективность активирующего влияния добавок ионов Ga^{3+} и In^{3+} на анодное растворение алюминия зависит от количества введенной в электролит воды. При содержании воды $\leq 2\%$ добавки Ga^{3+} и In^{3+} практически не влияют на электрохимическое поведение Al в этаноле. Их активирующее влияние проявляется лишь при содержании воды в этаноле $\geq 4\%$.

На рис. 1 приведены зависимости потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) Al-электрода от времени его нахождения в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды и добавки Ga^{3+} и In^{3+} . Как видно из рисунка, потенциал Al-электрода в течение короткого времени после погружения в электролит достигает установившегося значения. В отсутствие добавок смещение потенциала Al в сторону отрицательных значений требует большей затраты времени. На рис. 2 приведены гальваностатические разрядные кривые, полученные на алюминиевом электроде в исследованных нами растворах. Как следует из данных, приведенных на рисунке, добавки соединений галлия и индия в электролит существенно влияют на величину потенциала анодного растворения Al-электрода уже при содержании 2% воды в растворе. Введение добавок приводит к смещению разрядных кривых при анодном растворении Al (плотность тока 2 мА/см^2) на $-400 \dots -500 \text{ мВ}$ относительно разрядной кривой для электрода, находящегося в растворе без добавок. В отсутствие добавок потенциал алюминиевого электрода в процессе разряда монотонно смещается в сторону положительных значений. При увеличении плотности разрядного тока до 4 мА/см^2 скорость изменения

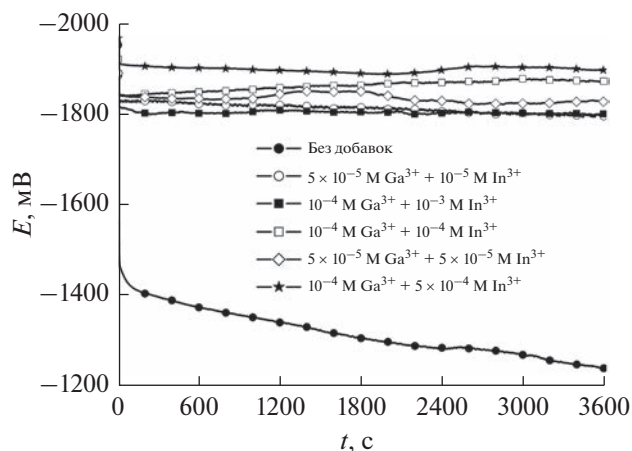


Рис. 2. Гальваностатические разрядные кривые при плотности тока 2 мА/см^2 на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды, без добавок и с добавками Ga^{3+} и In^{3+} .

потенциала в отсутствие добавок Ga^{3+} и In^{3+} в электролите существенно увеличивается. Как следует из рис. 3, Al пассивируется непосредственно в момент включения тока разряда. Потенциал электрода при этом резко смещается в сторону положительных значений. Увеличение содержания воды в рабочем растворе до 4% приводит к существенному увеличению достижимой величины плотности разрядного тока (рис. 4). Сопоставление результатов, полученных здесь, в смешанном растворителе, с теми, что были получены ранее в этаноле [14], показывает, что при одном и том же содержании воды в электролите

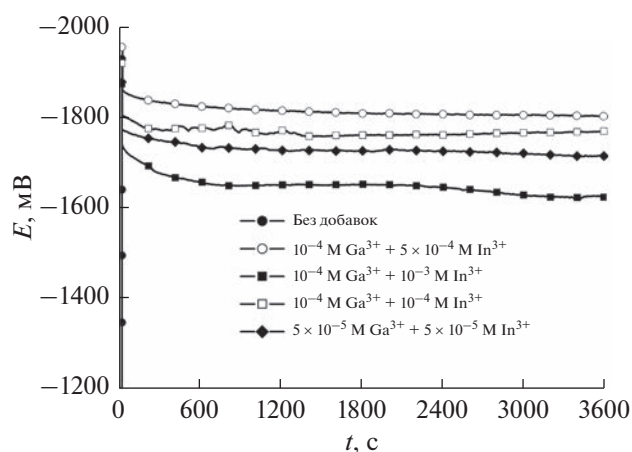


Рис. 3. Гальваностатические разрядные кривые при плотности тока 4 мА/см^2 на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды, без добавок и с добавками Ga^{3+} и In^{3+} .

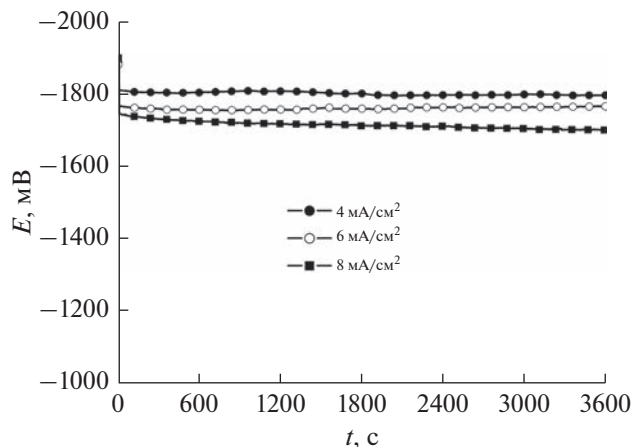


Рис. 4. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды и добавки 10^{-4} М Ga^{3+} и 5×10^{-5} М In^{3+} .

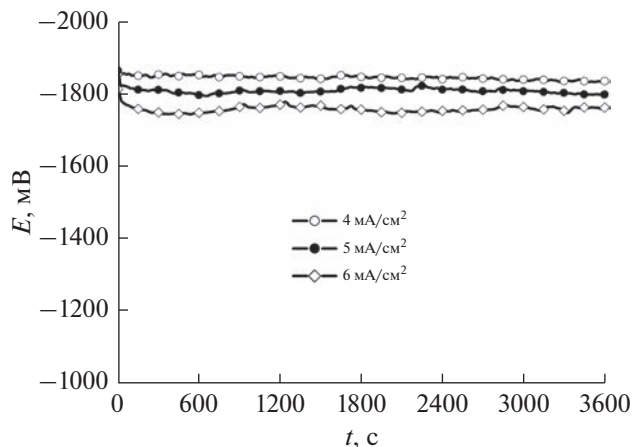


Рис. 6. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электроде в 0.5 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды и добавку 10^{-4} М Ga^{3+} .

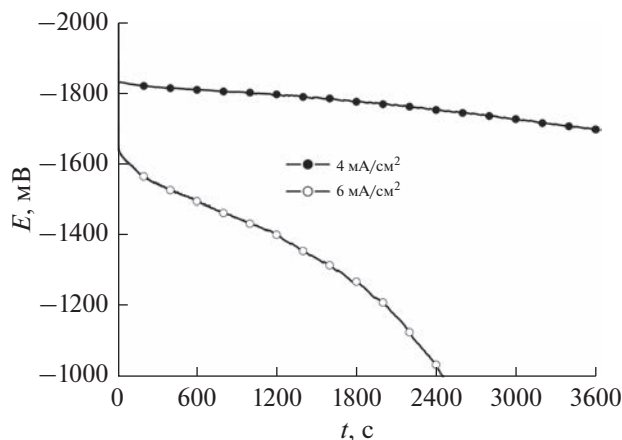


Рис. 5. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды.

(4%) использование смешанного растворителя позволяет достичь двукратного увеличения максимального разрядного тока. В отсутствие активирующих добавок Ga^{3+} и In^{3+} , несмотря на увеличение содержания воды в электролите до 4%, не удастся добиться постоянства потенциала Al-электрода в гальваностатическом режиме разряда. Потенциал смещается в сторону положительных значений непосредственно после начала поляризации (рис. 5). Уменьшение концентрации КОН в смешанном электролите до 0.5 М приводит к некоторому сдвигу потенциала Al-электрода в сторону отрицательных значений при сохранении характера разрядных кривых (рис. 6). В этом электролите были проведены измерения на

макете источника тока. Макет включал Al-анод и MnO_2 -катод. Катодная активная масса содержала 85% MnO_2 , 10% ацетиленовой сажи и 5% политетрафторэтилена. Измерения были проведены в 0.5 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды и добавку 10^{-4} М Ga^{3+} . Напряжение разомкнутой цепи системы Al/ MnO_2 в указанном выше растворе составляет 2.05 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разрядные гальваностатические кривые в растворах КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил с добавками соединений галлия и индия в растворе демонстрируют плоское плато разряда при величинах плотности тока вплоть до 8 mA/cm^2 .

2. Величина тока анодного растворения алюминия зависит от содержания воды в рабочем растворе, содержащем добавки Ga^{3+} и In^{3+} . Увеличение содержания воды от 2 до 4% приводит к двукратному увеличению скорости анодного растворения алюминия.

3. Уменьшение концентрации КОН в смешанном электролите от 1 до 0.5 М приводит к сдвигу потенциала Al-электрода при одинаковой плотности тока разряда в сторону отрицательных значений.

4. Добавки соединений галлия и индия оказывают активирующее действие на поведение Al-электрода при их содержании в растворе в пределах 10^{-5} – 10^{-3} М.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sargent, D.E., Voltaic cell, *Patent* 2554447 (US), 1951.
2. Ruben, S., Primery cell, *Patent* 2638489 (US), 1953.
3. Stokes, J.J., Primery cell, *Patent* 2838591 (US), 1958.
4. Stokes, J.J., Primery cell, *Patent* 3307976 (US), 1967.
5. Norio, T., Aluminum battery with aluminum containing negative electrode, *Patent* 6589692 (US), 2003.
6. Haruchika, I., Norio, T., Tomokazu, M., and Mitsuo, K., Electric cell, *Patent* 7455936 (US), 2008.
7. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Organic solvents for anodic aluminum electrochemistry, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, p. 269.
8. Bai, L. and Conway, B.E., Role of indium in promoting anodic dissolution of Al–In alloys in non-aqueous electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, vol. 22, p. 131.
9. Tel-Vered, R., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of In activation of aluminum anodes in the organic phase, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 5, p. 249.
10. Licht, S., Tel-Vered, R., Levitin, G., and Yarnitzky, C., Solution activators of aluminum electrochemistry in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 496.
11. Licht, S., Levitin, G., Tel-Vered, R., and Yarnitzky, C., The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, p. 329.
12. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of water effects on the anodic dissolution of aluminum in nonaqueous electrolytes, *Rev. Anal. Chem.*, 2000, vol. 19, p. 235.
13. Shao, H.B., Wang, J.M., Wang, X.Y., Zhang, J.O., and Cao, C.N., Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 6.
14. Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А. Влияние ионов Ga^{3+} и In^{3+} на анодное растворение Al в растворах KOH в этаноле. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 111. [Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Effect of Ga^{3+} and In^{3+} ions on the anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 162.]

УДК 544.6.018

РАСТВОРЫ LiAsF_6 В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД: УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

© 2023 г. Е. Ю. Тюнина^а, *, М. Д. Чекунова^б, **

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный политехнический университет, Шереметевский пр., 21, Иваново, 153003 Россия

*e-mail: tey@isc-ras.ru

**e-mail: marchekunova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Определена удельная электропроводность растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК)–диметилсульфоксид (ДМСО) с молярной концентрацией ионофора от 0.2 до 1.4 моль/кг в широком интервале температур ($T = 253.15, 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15$ и 333.15 К) при изменении содержания ДМСО в смешанном растворителе от 0.2 до 0.75 мольных долей. Удельная электропроводность растворов LiAsF_6 в ДМСО изучена в интервале температур (293.15–333.15) К. Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемых растворов подчиняются уравнению Кастела–Амиса. На основе применения теории переходного состояния определены вклады растворителя и ионофора в энергию активации процесса ионной проводимости. Обнаружено, что растворы LiAsF_6 в смешанном растворителе ПК–ДМСО обладают более узким электрохимическим окном по сравнению с растворами данного ионофора в ПК и ДМСО.

Ключевые слова: гексафторарсенат лития, пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, удельная электропроводность, энергия активации, потенциалы разложения

DOI: 10.31857/S0424857023120137, **EDN:** QADNDD

ВВЕДЕНИЕ

Для направленного поиска электролитных композиций для литиевых и литий-ионных источников электрической энергии необходимо более глубокое понимание физико-химических процессов, происходящих в концентрированных растворах электролитов. Описание концентрированных электролитных систем является одной из сложных проблем современной электрохимии и химии растворов, для решения которых целесообразно применение комплексного подхода к изучению электролитных систем, направленного на установление закономерностей влияния природы компонентов (растворителя, ионофора) и электродных материалов, состава системы, температуры на такие эксплуатационные характеристики, как электропроводность и электрохимическая стабильность [1, 2]. До сих пор актуальны исследования, направленные на разработку новых электролитов с рабочим напряжением свыше 3 В, в качестве которых наиболее эффективны раство-

ры солей лития с многоатомными анионами в неводных органических растворителях [3–9]. Растворители, входящие в состав электролита, уже рассматриваются не просто как среда, в которой растворяются или смешиваются соли, но и как участники процесса образования сложной структуры электрохимически активных комплексов с ионофором (катионных и анионных сольватных комплексов, сольваторазделенных и контактных ионных пар, сольватированных ионных ассоциатов более высокого порядка) [10]. Растворитель влияет на электропроводность электролитных растворов, изменяя такие характеристики, как вязкость, диэлектрическая проницаемость, силы взаимодействия с ионами (сольватацию), которые зависят от структуры, размеров молекул растворителя, а также от расположения и ориентации диполей растворителя [6, 7, 11–15]. Поиск новых смешанных растворителей обусловлен тем, что индивидуальные растворители, как правило, не обеспечивают высокую электропроводность ионофора. Поэтому усовершенствование

существующих электролитных систем, а также исследование их транспортных и электрохимических характеристик являются актуальными задачами. Для электролитной системы обычно используют апротонные растворители, которые содержат карбонильные ($>\text{C}=\text{O}$), нитрильные ($-\text{C}\equiv\text{N}$), сульфоксидные ($>\text{S}=\text{O}$) или эфирные ($-\text{O}-$) группы, обеспечивающие хорошую растворимость солей. К таким растворителям относятся пропиленкарбонат и диметилсульфоксид, которые выбраны нами в качестве объектов исследования (рис. 1).

В данной работе представлены результаты измерения электропроводности и потенциалов разложения растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК)–диметилсульфоксид (ДМСО), что является логическим продолжением исследований, направленных на изучение влияния состава бинарной смеси апротонных растворителей на электрохимические свойства растворов LiAsF_6 [16, 17]. Следует отметить, что в последние годы возросло число исследований электролитных систем на основе ДМСО [18–20]. Диметилсульфоксид представляет собой полярный апротонный растворитель, который обладает высокими значениями донорного числа (29.8 [14]) и диэлектрической проницаемости (48 [14]) и умеренной вязкостью (1.948 мПа с [14]). Создание базы экспериментальных данных по физико-химическим свойствам электролитов имеет важное значение для развития теории растворов и практического использования при разработке литиевых химических источников тока (ХИТ), в том числе нанокомпозитных полимерных электролитов, литий-кислородного и литий-серного аккумуляторов, исследования которых особенно актуальны в последнее время [21–23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль LiAsF_6 , синтезированную по методике, описанной в [24]. Полученную соль очищали от примесей перекристаллизацией из ацетонитрила (“х. ч.”) и сушкой в вакууме в два этапа: сначала при медленном (в течение 6–7 ч) увеличении температуры от 303.15 до 363.15 К, а затем при постоянной $T = 368.15$ К в течение 24–26 ч. Высушенную соль анализировали на содержание основного вещества по методике, описанной в [25], и на содержание воды, определяемое методом кулонометрического титрования по К. Фишеру [26]. Содержание основного вещества составляло не менее 99.5 мас. %, а содержание влаги – не более 0.07 мас. %

Пропиленкарбонат “х. ч.” (99.5 мас. %, “Acros Organics”, CAS номер: 108-32-7) выдерживали в атмосфере аргона над молекулярными ситами (типа 4 Å) в течение 2 сут и подвергали перегонке

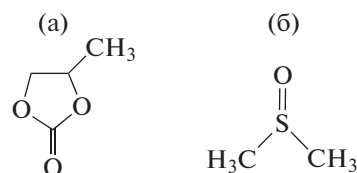


Рис. 1. Структурные формулы пропиленкарбоната (а) и диметилсульфоксида (б).

при пониженном давлении [27]. Диметилсульфоксид “х. ч.” (99.5 мас. %, “ЭКОС-1”, CAS номер: 67-68-5) осушался в течение 2 сут над щелочью, а затем подвергался перегонке под вакуумом [28] с отбором средней фракции. Подготовленные растворители проверяли на содержание воды титрованием по методу К. Фишера [26]. Концентрация воды не превышала 0.005 мас. % в ПК и 0.01 мас. % в ДМСО.

Приготовление исследуемых растворов и проведение измерений выполняли без контакта с атмосферой. Растворы готовили весовым методом, используя весы “Sartorius-ME215S” (точность взвешивания 1×10^{-5} г).

Электропроводность растворов измеряли на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083 (Россия), в диапазоне частот 1–10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Для измерений использовали герметичную стеклянную ячейку с двумя электродами из гладкой платины. Калибровку ячейки проводили по водным растворам KCl , используя данные работы [29]. При расчете удельной электропроводности электролитного раствора учитывали поправку на электропроводность растворителя посредством прямого вычитания величины обратного сопротивления растворителя из величины обратного сопротивления исследуемых растворов. Стабильность температуры поддерживали с точностью 0.005 К с помощью применения метода двойного термостатирования ячейки. Относительная погрешность определения удельной электропроводности (χ) составляла 0.1%.

Область электрохимической стабильности электролитных растворов была исследована посредством анализа вольт-амперных кривых, полученных на потенциостате ПИ-50-1 (Беларусь) со скоростью развертки потенциала 0.01 В/с. Электрохимические измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, деаэрируемой аргоном при 298.15 К. В качестве рабочего (с поверхностью 0.1 см^2) и вспомогательного (в виде тонкой проволоки с поверхностью 0.8 см^2) электродов использовали платину, впаянную в стекло [16]. Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно серебряного электрода в рас-

Таблица 1. Удельная электропроводность ($\chi \times 10^3$, См см⁻¹) растворов LiAsF₆ в смеси пропиленкарбонат–диметилсульфоксид (γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида, m , моль кг⁻¹ – концентрация ионофора)

γ_2	m , моль/кг	$\chi \times 10^3$, См см ⁻¹ при температурах T , К								
		253.15	263.15	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.2485	0.3227	1.813	2.555	3.386	4.321	5.411	6.553	7.783	9.042	10.35
	0.4902	2.124	3.049	4.105	5.340	6.720	8.215	9.843	11.51	13.26
	0.7020	2.097	3.108	4.327	5.750	7.465	9.253	11.22	13.22	15.37
	0.9275	1.853	2.864	4.125	5.631	7.479	9.434	11.60	13.85	16.28
	1.1029	1.655	2.563	3.754	5.264	7.117	9.123	11.36	13.72	16.23
	1.2794	1.256	2.119	3.230	4.671	6.480	8.483	10.74	13.14	15.72
0.506	0.2367	1.739	2.148	3.094	3.909	4.763	5.716	6.732	7.758	8.840
	0.5548	2.313	3.393	4.548	5.931	7.441	9.178	10.99	12.85	14.81
	0.6824	2.359	3.510	4.841	6.347	7.945	9.790	11.79	13.85	16.02
	0.8121	2.313	3.495	4.863	6.460	8.215	10.19	12.37	14.61	17.00
	1.2091	1.728	2.843	4.165	5.785	7.596	9.719	12.11	14.60	17.34
	1.3788	—	2.428	3.575	5.102	6.880	8.965	11.40	13.95	16.72
0.7459	0.2585	—	2.607	3.414	4.328	5.271	6.363	7.502	8.592	—
	0.3617	—	3.160	4.165	5.311	6.536	7.863	9.309	10.78	—
	0.5778	2.741	3.867	5.166	6.732	8.260	10.05	11.98	13.95	—
	0.7838	2.817	4.082	5.483	7.175	8.961	11.01	13.26	15.57	—
	1.007	2.595	3.810	5.336	7.033	9.070	11.10	13.50	16.01	—
	1.1453	2.377	3.525	4.965	6.663	8.601	10.80	13.24	15.84	—
1.000	0.2310	—	—	—	—	4.796	5.806	6.882	7.975	9.128
	0.5608	—	—	—	—	8.272	10.16	12.16	14.24	16.42
	0.8484	—	—	—	—	9.229	11.45	13.89	16.40	19.08
	1.0621	—	—	—	—	9.079	11.44	14.00	16.73	19.60
	1.2415	—	—	—	—	8.640	10.99	13.56	16.36	19.33
	1.5700	—	—	—	—	7.229	9.464	11.80	14.61	17.57

творе, содержащем 0.01 М AgNO₃ и 0.5 М LiAsF₆ в ацетонитриле ($E = 0.305$ В отн. хлоридсеребряного электрода). Более подробно методика определения потенциалов разложения растворов описана в работе [17]. Точность измерения потенциалов составляла ± 2.5 –5 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная электропроводность растворов

Одним из наиболее важных физико-химических свойств электролитных растворов, оказывающих влияние на работоспособность литиевых ХИТ, является их электропроводность. В табл. 1 представлены экспериментальные значения удельной электропроводности для тройной системы LiAsF₆/ПК–ДМСО при разном содержании ДМСО в интервале температур 253.15–333.15 К и для бинарной системы LiAsF₆/ДМСО в интервале температур 293.15–333.15 К, учитывая,

что температура плавления чистого диметилсульфоксида составляет 291.65 К.

Изотермы удельной электропроводности растворов LiAsF₆ в смеси ПК–ДМСО носят экстремальный характер и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела–Амиса [30]:

$$\chi/\chi_{\max} = (m/m_{\max})^a \times \exp[b(m - m_{\max})^2 - am_{\max}^{-1}(m - m_{\max})], \quad (1)$$

где a , b – константы, $m_{\max}$ – концентрация раствора, соответствующая максимуму электропроводности ($\chi_{\max}$). Для исследуемых растворов при повышении температуры максимум электропроводности смещается в более концентрированную область раствора. В табл. 2 представлены коэффициенты уравнения (1), использование которых обеспечивает хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений электропроводности исследуемых электролитных систем. Для растворов LiAsF₆ в ПК значения удельной электро-

Таблица 2. Параметры уравнения Кастела–Амиса для концентрированных растворов LiAsF₆ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при разных температурах (γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида, m , моль кг⁻¹ – концентрация ионофора)

γ_2	T, K	$\chi_{\max} \times 10^3, \text{См см}^{-1}$	$m_{\max}, \text{моль/кг}$	a	b	$\sigma(\chi) \times 10^3, \text{См см}^{-1}$
0.2485	253.15	2.148	0.605	0.766	–0.511	0.003
	263.15	3.144	0.645	0.909	–0.284	0.001
	273.15	4.350	0.701	0.877	–0.291	0.001
	283.15	5.795	0.751	0.943	–0.189	0.001
	293.15	7.565	0.816	0.850	–0.246	0.001
	303.15	9.470	0.864	0.874	–0.186	0.001
	313.15	11.61	0.910	0.905	–0.131	0.001
	323.15	13.86	0.958	0.905	–0.105	0.001
	333.15	16.32	1.000	0.911	–0.091	0.001
0.506	253.15	2.147	0.605	0.766	–0.511	0.003
	263.15	3.525	0.726	0.951	–0.295	0.001
	273.15	4.883	0.799	0.478	–0.669	0.001
	283.15	6.485	0.842	0.552	–0.553	0.001
	293.15	8.423	0.880	0.645	–0.419	0.001
	303.15	10.27	0.913	0.746	–0.285	0.001
	313.15	12.54	0.962	0.789	–0.209	0.001
	323.15	14.92	1.005	0.829	–0.150	0.002
	333.15	17.54	1.052	0.831	–0.134	0.004
0.7459	253.15	2.360	0.681	0.323	–0.884	0.001
	263.15	4.065	0.771	0.664	–0.611	0.001
	273.15	5.506	0.814	0.685	–0.514	0.001
	283.15	7.212	0.836	0.819	–0.355	0.001
	293.15	9.103	0.888	0.723	–0.412	0.001
	303.15	11.17	0.919	0.811	–0.270	0.001
	313.15	13.55	0.954	0.809	–0.258	0.001
	323.15	16.03	0.956	0.874	–0.171	0.001
1.000	293.15	9.251	0.906	0.931	–0.171	0.001
	303.15	11.54	0.945	0.948	–0.132	0.001
	313.15	14.07	0.979	0.924	–0.154	0.001
	323.15	16.74	1.021	0.940	–0.115	0.001
	333.15	19.60	1.058	0.946	–0.093	0.001

* $(\sigma(y) = (\sum (y_i^{\text{экспер}} - y_i^{\text{расчет}})^2/n)^{0.5}$, где $y_i^{\text{экспер}}$, $y_i^{\text{расчет}}$ – экспериментальное и расчетное значения измеряемой величины, n – число экспериментальных точек).

проводности и коэффициентов уравнения (1) были приведены ранее в работе [16].

Анализ полученных данных показал, что на транспортные свойства электролита LiAsF₆/ПК–ДМСО влияет природа второго компонента. Так, в отличие от изученных ранее растворов LiAsF₆ в смесях ПК–ДМФА [17] и ПК–АН [16], в случае

системы LiAsF₆/ПК–ДМСО изменение состава смешанного растворителя оказывает меньшее влияние на величины $\chi_{\max}$, что наглядно продемонстрировано на рис. 2.

Как видно из табл. 1, в системе LiAsF₆/ПК–ДМСО во всем исследованном интервале концентраций соли и состава смеси наблюдается уве-

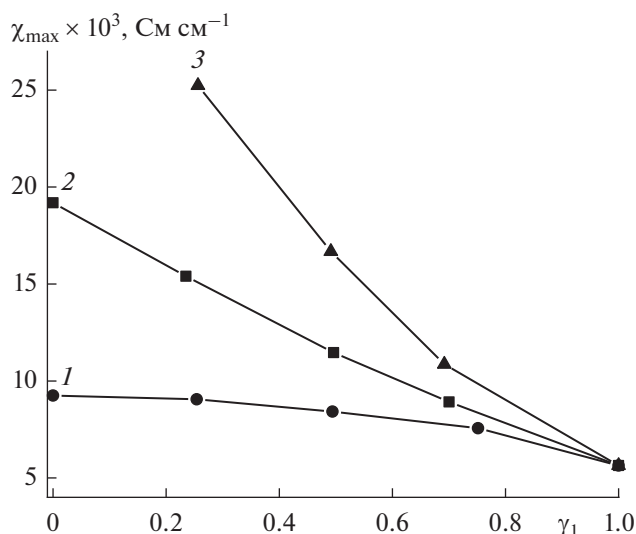


Рис. 2. Зависимость $\chi_{\max}$ для растворов LiAsF_6 в смешанных растворителях от состава смеси: пропиленкарбонат–диметилсульфоксид (1), пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид (2) [17], пропиленкарбонат–ацетонитрил (3) [16] (γ_1 – мольная доля пропиленкарбоната; $T = 293.15$ К).

личение удельной электропроводности с повышением температуры. Согласно теории переходного состояния [31, 32], изменение электропроводности χ с температурой описывается экспоненциальным уравнением (2):

$$\chi = A_{\chi} \exp(-E^{\ddagger}/RT), \quad (2)$$

где $E^{\ddagger}$ – энергия активации процесса переноса заряда в электролитном растворе, R – газовая постоянная, A_{χ} – предэкспоненциальный коэффициент. Применение метода линеаризации путем логарифмирования уравнения (2) позволило получить линейные зависимости $\ln \chi = f(1/T)$ при разных концентрациях LiAsF_6 в смеси ПК–ДМСО по всему составу смешанного растворителя и рассчитать по углу наклона значения $E^{\ddagger}$. Для исследуемых растворов значения удельной электропроводности и энергии активации процесса ионной проводимости связаны обратной пропорциональной зависимостью в изученном интервале концентраций. Согласно теории переходного состояния, это может свидетельствовать о реализации ион-миграционного механизма переноса ионов в системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$ [33, 34].

На рис. 3 представлены зависимости полученных величин $E^{\ddagger}$ (с указанием их погрешности) от мольно-долевой концентрации соли LiAsF_6 для разных составов смешанного растворителя ПК–ДМСО. Для перевода исходной молярной концентрации LiAsF_6 в мольную долю растворенного вещества (x_{LiAsF_6}) в смешанном растворителе ис-

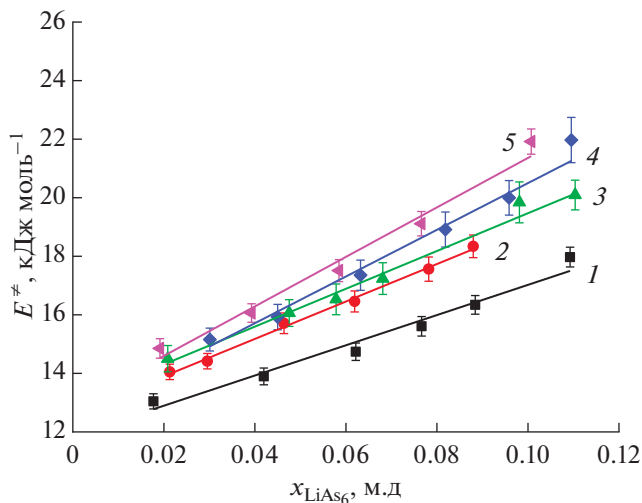


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации процесса ионной проводимости ($E^{\ddagger}$) для растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при разных мольных долях (γ_2) диметилсульфоксида: 1 – 1.0; 2 – 0.7459; 3 – 0.506; 4 – 0.2485; 5 – 0.0 м.д. [16]. (Концентрация ионофора выражена в мольных долях: x_{LiAsF_6}).

пользовали молярные массы смеси, рассчитанные по формуле (3):

$$M = M_{\text{ПК}}(1 - \gamma_2) + M_{\text{ДМСО}}\gamma_2, \quad (3)$$

где $M_{\text{ПК}}$, $M_{\text{ДМСО}}$ – молярные массы ПК и ДМСО соответственно; γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида. Графические данные, приведенные на рис. 3 для системы LiAsF_6 в чистом ПК, получены нами ранее [16]. Наименьшими значениями $E^{\ddagger}$ обладают растворы LiAsF_6 в чистом ДМСО.

Энергия активации процесса ионной проводимости $E^{\ddagger}$ растет с увеличением концентрации электролита в изученной электролитной системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$, что связано с усилением взаимодействия между ионами и понижением подвижности растворителя вблизи ионов. На основе квазикристаллической модели раствора электролита [33, 35], согласно которой ионы могут занимать положения, соответствующие положениям ионов в ионной квазикристаллической решетке, искаженной в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя, авторами работы [33] показано, что значения $E^{\ddagger}$ зависят от мольной доли соли в растворе (x), и изменение энергии активации процесса ионной проводимости с ростом концентрации соли можно представить в виде суммы двух вкладов:

$$E^{\ddagger} = E_0^{\ddagger} + xE_{\text{el}}^{\ddagger}, \quad (4)$$

где $E_0^{\ddagger}$ – вклад растворителя в энергию активации процесса ионной проводимости при бесконеч-

Таблица 3. Параметры уравнения (4) для растворов LiAsF₆ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид

γ_2	M , г моль ⁻¹	$E_0^\ddagger$, кДж моль ⁻¹	$E_{el}^\ddagger$, кДж моль ⁻¹	R_{corr}
0.000	102.09	12.13 ± 0.71 [16]	100.8 ± 8.9 [16]	0.990
0.2485	96.14	12.52 ± 0.33	79.74 ± 5.1	0.992
0.5060	89.97	13.01 ± 0.23	64.55 ± 3.2	0.995
0.7456	84.23	12.62 ± 0.11	63.25 ± 1.9	0.998
1.000	78.13	11.87 ± 0.31	51.59 ± 4.4	0.986

Примечание. γ_2 — мольная доля ДМСО. M — молярная масса смешанного растворителя ПК–ДМСО. R_{corr} — коэффициент корреляции уравнения (4).

ном разбавлении ($x \rightarrow 0$), когда кулоновскими взаимодействиями можно пренебречь; $E_{el}^\ddagger$ — вклад ионофора в энергию активации процесса ионной проводимости, учитывающий электростатические эффекты. Концентрационные зависимости $E^\ddagger = f(x)$ для растворов LiAsF₆/ПК–ДМСО носят линейный характер (рис. 3), о чем свидетельствуют полученные коэффициенты корреляции, представленные в табл. 3. Значения параметра $E_{el}^\ddagger$, соответствующего тангенсу угла наклона прямой, и параметра $E_0^\ddagger$, определяемого величиной отрезка, отсекаемого на оси ординат, также приведены в табл. 3. Линейность уравнения (4) показывает независимость $E_0^\ddagger$ и $E_{el}^\ddagger$ от температуры в изученных интервалах концентраций и температур. Следует отметить, что ранее этот подход нами был успешно применен при исследовании энергии активации процесса ионной проводимости для растворов 1 : 1 электролитов (LiAsF₆, LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, Et₄NPF₆, Et₄NBF₄) в пропиленкарбонате [27] и для растворов LiAsF₆ в γ -бутиролактоне [36], тетрагидрофуране, метилацетате [37], N-метил-2-пирролидоне [34], ацетонитриле [16] и N,N-диметилформамиде [17].

Согласно ион-миграционному механизму, перенос заряда осуществляется посредством “прыжков” ионов из одного положения равновесия в другое под действием электрического поля [31]. Данный перенос контролируется энергетическим барьером ($E^\ddagger$), который зависит от свойств растворителя и электролита. Изменение состава смешанного растворителя оказывает влияние на его величину. Из табл. 3 видно, что первый вклад $E_0^\ddagger$, отражающий прежде всего влияние структуры растворителя на энергию активации электропроводности, меньше, чем второй вклад $E_{el}^\ddagger$, связанный с энергетикой ион-ионных взаимодействий в электролитной системе. Вклад ионофора LiAsF₆ в изменение энергии при образовании активированного переходного комплекса является основным для концентрационной зависимости энер-

гии активации процесса ионной проводимости ($E^\ddagger$) в исследуемом электролите.

Добавление к системе LiAsF₆–ПК второго растворителя ДМСО сопровождается небольшим увеличением параметра $E_0^\ddagger$ от 12.13 кДж моль⁻¹ (чистый ПК) до 13.01 кДж моль⁻¹ (~эквимольная смесь ПК : ДМСО), а затем снижением до 11.87 кДж моль⁻¹ (чистый ДМСО). По-видимому, такое поведение параметра $E_0^\ddagger$ при увеличении содержания второго компонента в смеси ПК–ДМСО обусловлено, прежде всего, структурными изменениями, происходящими в смешанном растворителе [38–40]. Ранее [41] установлено, что ход концентрационной зависимости теплоты смешения ($\Delta H_{\text{смеш}}$) ДМСО с ПК носит экстремальный характер, максимум которой соответствует 0.5-мольной доли ДМСО, что, по мнению авторов [41], может свидетельствовать о наличии, преимущественно, диполь-дипольных (ориентационных и индукционных) взаимодействий между компонентами смеси. Таким образом, в случае раствора LiAsF₆/ПК–ДМСО имеет место реорганизация структуры смешанного растворителя, оказывающая влияние на перемещение ионов соли под действием электрического поля.

Разнообразие характеристик апротонных растворителей, обусловленное их природой и оказывающее влияние на электрохимические свойства образующихся электролитных растворов, затрудняет нахождение универсальной зависимости между ними. Для уточнения влияния наиболее важных физико-химических свойств чистого растворителя (вязкости η , дипольного момента μ , диэлектрической проницаемости ϵ) на энергию активации процесса ионной проводимости электролита проведено сравнение их эффектов на параметр растворителя $E_0^\ddagger$ для растворов LiAsF₆ в ряду индивидуальных апротонных растворителей, изученных нами ранее (ДМСО, ПК [16], ацетонитрил (АН) [16], γ -бутиролактон (γ -БЛ) [36], N-метил-2-пирролидон (МП) [34], N,N-диметилформамид (ДМФА) [17]). Проведенный ана-

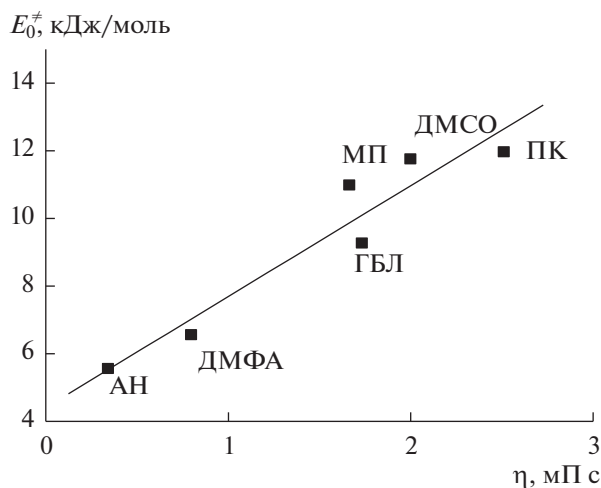


Рис. 4. Корреляция между вкладом растворителя в энергию активации процесса ионной проводимости ($E_0^{\ddagger}$) и динамической вязкостью чистого растворителя (η) для растворов LiAsF_6 в апротонных дипольных растворителях.

лиз различных корреляционных зависимостей позволил выявить следующие особенности.

Установлено, что близкий к линейному ($R = 0.948$) характер зависимости $E_0^{\ddagger} = f(\eta)$ (рис. 4) позволяет предположить, что параметр $E_0^{\ddagger}$ в уравнении (4), в основном, определяется вязкостью среды, в которой перемещаются ионы. Об этом свидетельствует и предложенная нами эмпирическая трехпараметровая корреляция для оценки вкладов различных свойств чистых растворителей (АН, ДМСО, МП, γ -БЛ, ПК, ДМФА) в параметр $E_0^{\ddagger}$ в растворах соли LiAsF_6 :

$$E_0^{\ddagger} = 6.8096 + 4.0967\eta - 0.0544\epsilon - 0.3088\mu, \quad (5)$$

(коэффициент корреляции $R = 0.931$; среднее стандартное отклонение $\delta = \pm 0.56$). Средняя относительная погрешность расчета составила $S_r = 6\%$, что сопоставимо с уровнем оценки различных физико-химических свойств из корреляционных соотношений (от 6 до 12%) [42]. Хорошо видно, что коэффициент при параметре η имеет наибольшее значение.

Из данных табл. 3 следует, что в системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК}-\text{ДМСО}$ увеличение мольной доли (γ_2) диметилсульфоксида приводит к снижению величины вклада ионофора $E_{\text{el}}^{\ddagger}$ в энергию активации процесса переноса заряда почти в 2 раза, при этом зависимость $E_{\text{el}}^{\ddagger} = f(\gamma_2)$ проявляет нелинейный характер. По-видимому, на вклад $E_{\text{el}}^{\ddagger}$ оказывают влияние состав и строение сольватных комплексов, образующихся при растворении соли в результате совокупного действия специфических

и неспецифических взаимодействий молекул растворителя с ионами соли. В виду того, что $r_{\text{AsF}_6^-}$ (0.128 нм) $\gg r_{\text{Li}^+}$ (0.07 нм) [35, 43, 44], в растворе ион лития подвергается сольватации в большей степени, чем гексафторарсенат-ион [35]. В качестве эмпирической сравнительной характеристики сольватирующей способности растворителя может быть использовано его донорное число (DN) [45–47]. При добавлении к ПК (DN = 15.1 [48]) диметилсульфоксида с большим донорным числом (DN = 29.8 [14, 48]), ионы лития будут менять свое окружение с молекул ПК в первой сольватной сфере на другой растворитель – ДМСО, то есть будет происходить процесс пересольватации и образование сложных катионных комплексов со смешанной сольватной оболочкой. Отметим, что акцепторные числа (АН) исследуемых растворителей имеют близкие значения (18.3 и 19.3 для ПК и ДМСО соответственно [48]), и можно полагать, что изменение состава смеси будет приводить к конкуренции за участие в формировании локального окружения таких крупных ионов, как AsF_6^- .

Наряду с этим, причина понижения вклада $E_{\text{el}}^{\ddagger}$ может быть связана со структурными изменениями растворителя. ПК относится к средне-структурированным растворителям, находящимся в так называемой “серой зоне” (постоянная Трутона $S_V/R = 11.63$, а фактор дипольной ориентации Кирквуда $g = 1.23$ [49]). Добавление к ПК диметилсульфоксида, который является менее структурированным растворителем ($S_V/R = 11.11$, $g = 1.04$ [49]), чем ПК, сопровождается эффектами уменьшения структурированности смешанного растворителя при образовании сольватных комплексов ионофора сложной структуры. Кроме того, можно полагать, что изменение динамической вязкости чистого ПК (2.53 мПа·с [50]) при добавлении к нему менее вязкого ДМСО (1.96 мПа·с [14]) также будет вносить свой вклад в облегчение перемещения ионов в вязкой среде.

Таким образом, для растворов LiAsF_6 в смесях растворителей (ПК, ДМСО), обладающих высокими значениями диэлектрической проницаемости и обеспечивающих высокую степень ионизации соли, наблюдаемое в исследуемых растворах снижение энергии активации процесса ионной проводимости при добавлении к системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК}$ второго растворителя ДМСО обусловлено совокупным действием различных факторов, облегчающих перемещение ионов под действием электрического поля в вязкой среде.

Электрохимическая стабильность

Электрохимическая устойчивость электролита является важным условием использования не-

водных растворов электролитов в электрохимических устройствах [51]. В данной работе окислительное или восстановительное разложение компонентов электролита (растворителя и соли) происходило на электродах, измерения потенциала которых были выполнены для растворов LiAsF_6 (0.5 моль кг^{-1}) в смешанном растворителе ПК–ДМСО. На рис. 5 представлены полученные катодная и анодная зависимости плотности тока от напряжения для системы $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$ при разных соотношениях со-растворителей в смеси. Для определения потенциалов разложения раствора электролита логарифмические участки кривых экстраполировали на плотность тока, близкую к $\sim 10^{-5} \text{ А/см}^2$ [52]. Полученные потенциалы разложения системы $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$ представлены в табл. 4, что согласуется с данными работы [53].

Как известно [54–56], устойчивость электролита к восстановлению или окислению зависит от подбора состава растворителей, концентрации соли и наличия примесей (добавок), которые вступают в окислительно-восстановительные реакции на поверхности или вблизи электродов. Катодная поляризационная кривая для растворов LiAsF_6 в чистом ДМСО характеризуется наличием пика тока в области потенциалов от $-2.0 \dots -2.5 \text{ В}$, который, по-видимому, связан с восстановлением остаточной воды и примесей, не удаляемых осушителями [37]. При потенциале отрицательнее -3.7 В происходит восстановление катионов Li^+ в ДМСО (рис. 5а). Для растворов LiAsF_6 в чистом ПК катодный потенциал разложения составляет -3.3 В .

В анодной области вольт-амперной кривой значительная часть анодного количества электричества расходуется на окисление компонентов электролита, прежде всего растворителя, поскольку анодная стабильность анионов AsF_6^- высокая [57]. Продуктами окисления пропиленкарбоната являются интермедиаты, которые образуются за счет раскрытия кольца в структуре растворителя [58], а также возможно образование радикала ацетона и CO_2 , согласно результатам квантово-химических расчетов [59]. Электроокисление диметилсульфоксида, скорее всего, приводит к образованию диметилсульфона $((\text{CH}_3)_2\text{SO}_2)$ [60, 61], хотя в некоторых условиях возможно образование диметилсульфида и CO_2 [62, 63]. Показано (рис. 5б), что окисление ПК начинается при 1.3 В , а ДМСО – при 0.76 В . В анодной области электрохимическая устойчивость электролита на основе растворов LiAsF_6 в чистых растворителях (ПК, ДМСО) уменьшается с увеличением их донорного числа.

Потенциалы разложения и диапазон электрохимической устойчивости исследуемого элек-

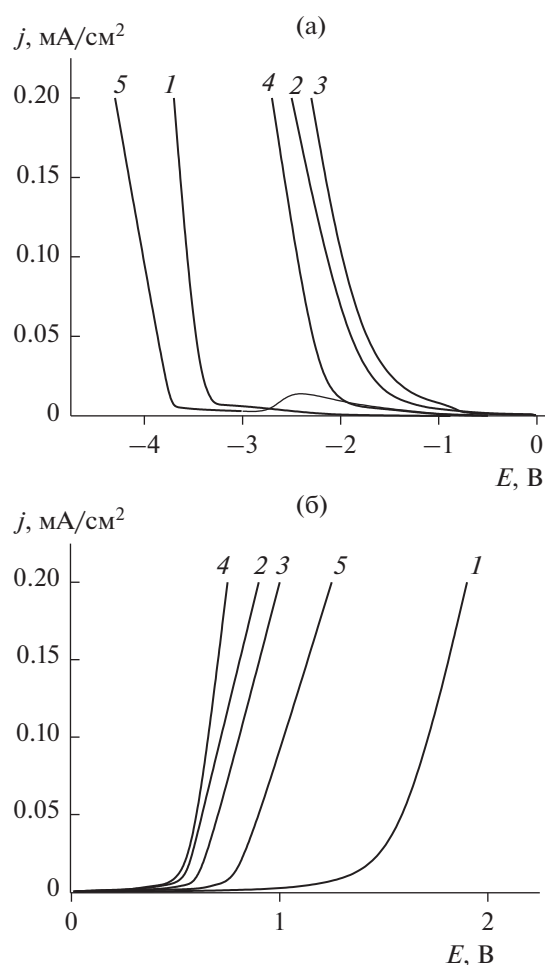


Рис. 5. Катодные (а) и анодные (б) вольт-амперные кривые 0.5 м LiAsF_6 растворов в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при разных мольных долях (м.д.) диметилсульфоксида (γ_2 : 1 – 0.0; 2 – 0.3; 3 – 0.5; 4 – 0.8; 5 – 1.0 м.д.).

тролита зависят от состава смешанного растворителя. С увеличением содержания ДМСО в электролитной системе наблюдается нелинейное уменьшение потенциалов разложения в анодной области и значительное смещение их в менее отрицательную сторону в катодной обла-

Таблица 4. Потенциалы разложения раствора LiAsF_6 ($m = 0.5 \text{ моль кг}^{-1}$) в бинарном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при 298.15 К (γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида)

γ_2	$E_{\text{к}}, \text{ В}$	$E_{\text{а}}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$
0	–3.3	1.30	4.60
0.3	–0.90	0.50	1.4
0.5	–0.93	0.68	1.61
0.8	–0.93	0.48	1.41
1	–3.75	0.76	4.51

сти. Причины снижения величины ΔE до конца неясны, но определяются, естественно, свойствами электролитных систем, образованием сольватных комплексов соли, их структурой, составом и процессами, протекающими на электродах [64, 65]. Отсутствие дополнительных максимумов окислительно-восстановительных превращений на полученных вольт-амперных кривых (рис. 5) позволяет предположить, что можно исключить какие-либо другие побочные реакции, связанные с разложением растворителя и деградацией электродов в выбранном диапазоне потенциалов для исследуемого электролита.

Следует отметить, что потенциалы окисления или восстановления электролита определяются существующими в растворе конкретными ионными частицами (катионными и анионными сольватными комплексами, сольватированными ионными парами, сольватированными ионными ассоциатами более высокого порядка) и их относительным содержанием. По мнению автора работы [54], большинство электролитов электрохимически нестабильны на поверхности катода. Полученные нами результаты свидетельствуют о резком сужении диапазона электрохимической устойчивости (особенно в катодной области) электролита на основе смешанного растворителя. Логично предположить, что в данных условиях это обусловлено вкладом катионных комплексов со смешанной сольватной оболочкой, включающей одновременно молекулы ПК и ДМСО, которые имеют потенциалы восстановления выше, чем комплексы $\text{Li}^+(\text{ПК})$ и $\text{Li}^+(\text{ДМСО})$ в индивидуальных растворителях. В анодной области следует принимать во внимание, что высоко полярные молекулы ПК и ДМСО способны к межмолекулярному диполь-дипольному взаимодействию, что может привести к появлению дополнительных ассоциативных кластеров между молекулами растворителей и анионами соли. Вероятно, изменение состава смешанного растворителя (ПК–ДМСО) и локального окружения аниона не затрудняет окисление электролита. Таким образом, можно предположить, что протекание необратимых процессов восстановления или окисления компонентов электролита приводит к смещению катодной и анодной границ электрохимической области устойчивости электролита LiAsF_6 в смешанном растворителе ПК–ДМСО и уменьшению значений ΔE .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе определены электропроводность и потенциалы разложения электролитной системы, содержащей гексафторарсенат лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид в интервале температур от 253.15 до 333.15 К. Повышение температу-

ры приводит к увеличению удельной электропроводности в исследуемой области концентраций ионофора по всему составу бинарного растворителя ПК–ДМСО. Применение смешанного растворителя ПК–ДМСО позволило повысить электропроводность растворов LiAsF_6 по сравнению с растворами данного ионофора в ПК. Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемых растворах процесс переноса заряда в изученной области концентраций ионофора осуществляется по ион-миграционному механизму.

На основе обобщения данных, полученных для растворов LiAsF_6 в ряду апротонных растворителей (пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, N,N-диметилформамид, N-метил-2-пирролидон, ацетонитрил, диметилсульфоксид), предложена эмпирическая трехпараметровая корреляция для оценки вкладов вязкости, диэлектрической проницаемости и дипольного момента в

параметр E_0^* , характеризующий вклад растворителя в энергию активации процесса ионной проводимости электролита. Выявлено преобладающее влияние вязкости растворителя на процесс электропроводности.

Установлено, что растворы LiAsF_6 в чистых растворителях (ПК, ДМСО) имеют близкие значения потенциалов разложения, но применение смешанного растворителя ПК–ДМСО сужает область электрохимической устойчивости исследуемого электролита. Значения катодного потенциала разложения E_k электролита на основе смешанного растворителя ПК–ДМСО меняются незначительно при изменении содержания второго компонента от 0.3 до 0.8 мольных долей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logan, E.R., Tonita, E.M., Gering, K.L., Li, J., Ma, X., Beaulieu, L.Y., and Dahn, J.R., A study of physical properties of Li-ion battery electrolytes containing esters, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. A21.
2. Mozhzhukhina, N., Longinottia, M.P., Cortia, H.R., and Calvo, E.J., A conductivity study of preferential solvation of lithium ion in acetonitrile-dimethyl sulfoxide mixtures, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 154, p. 456.
3. Blomgren, G.E., The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A5019.
4. Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P.L., Salanne, M., Yushin, G., and Simon, P., Materials for supercapacitors: when Li-ion battery power is not enough, *Mater. Today*, 2018, vol. 21, p. 419.
5. Истомина, А.С., Бушкова, О.В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов.

- Часть 3. Проводящие полимеры. *Электрохим. энергетика*. 2021. Т. 21. №1. С. 3.
6. Suo, L., Hu, Y.-S., Li, H., Armand, M., and Chen, L., A New class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries, *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, Article number: 1481.
 7. Ue, M., Sasaki, Y., Tanaka, Y., and Morita, M., Non-aqueous electrolytes with advances in solvents, in: *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer, 2014, p. 93.
 8. Erickson, E.M., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D., Hirshberg, D., de la Llave, E., Shterenberg, I., Rosenman, A., Frimer, A., and Aurbach, D., Review-development of advanced rechargeable batteries: a continuous challenge in the choice of suitable electrolyte solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2424.
 9. Баймуратова, Г.Р., Мумятов, А.В., Капаев, Р.Р., Трошин, П.А., Ярмоленко, О.В. Влияние состава электролита на параметры аккумулятора системы полиимид–литий. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 429. [Baymuratova, G.R., Mumyatov, A.V., Kapayev, R.R., Troshin, P.A., and Yarmolenko, O.V., The effect of electrolyte composition on the parameters of batteries of the polyimide–lithium system, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 725.]
 10. Borodin, O., Han, S.-D., Daubert, J.S., Seo, D.M., Yun, S.-H., and Henderson, W.A., Electrolyte solvation and ionic association. VI. Acetonitrile–lithium salt mixtures: Highly associated salts revisited, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A501.
 11. Lu, X., Vicent–Luna, J.M., Calero, S., Madero–Castro, R.M., Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., and Del Monter, F., EMIMBF₄ in ternary liquid mixture of water, dimethyl sulfoxide and acetonitrile as “tri-solvent-in-salt” electrolytes for high-performance supercapacitors operating at -70°C , *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 40, p. 368.
 12. Kirillov, S.A., Gafurov, M.M., Gorobets, M.I., and Ataev, M.B., Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate, *J. Mol. Liq.*, 2014, vol. 199, p. 167.
 13. Pham, H.Q., Lee, H.Y., Hwang, E.H., Kwon, Y.G., and Song, S.W., Non-flammable organic liquid electrolyte for high-safety and high-energy density Li-Ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 404, p. 13.
 14. Plichta, E.J. and Hendrickson, M.A., Influence of nonaqueous solvents on electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium–air battery, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, p. 9178.
 15. Landesfeind, J. and Gasteiger, H.A., Temperature and concentration dependence of the ionic transport properties of lithium-ion battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. A3079.
 16. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электрохимические свойства растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–ацетонитрил. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 222. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of LiAsF_6 solutions in propylene carbonate–acetonitrile binary mixtures, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 122.]
 17. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электропроводность и потенциалы разложения растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 152. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrical conductivity and decomposition potentials of the LiAsF_6 solutions in the propylene carbonate–N,N-dimethylformamide mixed solvent, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 273.]
 18. Kao-ian, W., Nguyen, M.T., Yonezawa, T., Ponprasertsuk, R., Qin, J., Siwamogsatham, S., and Kheawhom, S., Highly stable rechargeable zinc-ion battery using dimethyl sulfoxide electrolyte, *Mater. Today Energy*, 2021, vol. 21, p. 100738.
 19. Wang, Y. and Hao, L., Modeling discharge performance of Li–O₂ batteries with different electrolyte compositions, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 901, p. 115745.
 20. Артемкина, Ю.М., Акимов, И.А., Шербаков, В.В. Энергия активации электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпирридиний бис(трифторметил)сульфонил)имида в диметилсульфоксиде. *Успехи химии и хим. технологии*. 2018. Т. 32. № 7. С. 77.
 21. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Хатмуллина, К.Г. Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор). *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 377. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Khatmullina, K.G., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 325.]
 22. Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Корчагин, О.В., Трипачев, О.В. Литий–кислородные (воздушные) источники тока (современное состояние и перспективы). *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2017. Т. 53. С. 3. [Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., Korchagin, O.V., and Tripachev, O.V., Lithium–oxygen (aerial) current sources (current state and prospects), *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 3.]
 23. Wang, Y. and Hao, L., Modeling discharge performance of Li–O₂ batteries with different electrolyte compositions, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 901, p. 115745.
 24. Афанасьев, В.Н., Зяткова, Л.А., Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Сольватационные взаимодействия в растворах гексафторарсената лития в пропиленкарбонате. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 56. [Afanasyev, V.N., Zyat'kova, L.A., Tyunina, E.Yu., and Chekunova, M.D., Solvation interactions in solutions of lithium hexafluoroarsenate in propylene carbonate, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 46.]
 25. Afanasyev, V.N. and Zyat'kova, L.A., Speed of sound, densities, and viscosities for solutions of lithium hexafluoroarsenate in tetrahydrofuran at 283.15, 298.15 and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41, p. 1315.
 26. Ничуговский, Г.Ф. *Определение влажности химических веществ*, Л.: Химия, 1977. 200 с. [Nichugovskiy, G.F., *Determination of the humidity of chemicals* (in Russian), L.: Khimiya, 1977. 200 p.]
 27. Tyunina, E.Yu., Afanasyev, V.N., and Chekunova, M.D., Electroconductivity of tetraethylammonium tetrafluoro-

- roborate in propylene carbonate at various temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, vol. 56, p. 3222.
28. Гордон, А., Форд, Р. *Спутник химика*, М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon, A.J. and Ford, R.A., *The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references*, New York—London: Wiley, 1972. 541 p.]
 29. Jones, G. and Prendergast, M.J., The measurement of the conductance of electrolytes. VIII. A redetermination of the conductance of Kohlrausch's standard potassium chloride solutions in absolute units, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, p. 731.
 30. Casteel, J.F. and Amis, E.S., Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system, *J. Chem. Eng. Data*, 1972, vol. 17, p. 55.
 31. Erdey-Gruz, T. *Transport Phenomena in Aqueous Solutions*, Budapest: Akademiai Kiado, 1974. 420 p.
 32. Глестон, С., Лейдер, К., Эйринг, Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 583 с. [Glasstone, S., Laidler, K., and Eyring, H. *The theory of rate processes*, N.Y.: McGraw-Hill, 1941. 580 p.]
 33. Chagnes, A., Carré, B., Willmann, P., and Lemordant, D., Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 1783.
 34. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электропроводность растворов LiAsF₆ в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. С. 112. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electroconductivity of solutions of LiAsF₆ in aprotic solvents with different permittivity, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2015, vol. 58, p. 112.]
 35. Измайлов, Н.А. *Электрохимия растворов*, М.: Химия, 1966. 576 с. [Izmailov, N.A., *Electrochemistry of solutions* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1966. 576 p.]
 36. Афанасьев, В.Н., Зяткова, Л.А., Чекунова, М.Д. Температурная зависимость транспортных свойств и ион-молекулярные формы LiAsF₆ в γ -бутиролактоне. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 876. [Afanasyev, V.N., Zyat'kova, L.A., and Chekunova, M.D., Temperature dependence of transport properties and ion-molecular forms of LiAsF₆ in γ -butyrolactone, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 781.]
 37. Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of lithium hexafluoroarsenate in methyl acetate at various temperatures, *J. Mol. Liq.*, 2013, vol. 187, p. 332.
 38. Śmiechowski, K.M., The influence of intermolecular correlations on the infrared spectrum of liquid dimethyl sulfoxide, *Spectrochim. Acta. A.: Mol. Biomol. Spectroscopy*, 2021, vol. 260, p. 119869.
 39. Краузе, А.С., *Динамика молекул апротонных растворителей в ионных растворах*. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа, 2004.
 40. Перелыгин, И.С., Иткулов, И.Г., Краузе, А.С. Влияние самоассоциации на колебательную и ориентационную релаксацию молекул жидкого пропиленкарбоната по данным комбинационного рассеяния света. *Хим. физика*. 1993. Т. 12. № 3. С. 409.
 41. Щербина, Е.И., Гурарий, Л.Л., Тененбаум, А.Э., Бамун, Е.В. Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах смешанных растворителей. В сб.: *Общая и прикладная химия: республиканский межведомственный сборник*. Вып. 6. Минск: Высшая школа, 1974. С. 114.
 42. Бретшнайдер, С. *Свойства газов и жидкостей*. Инженерные методы расчета. М.; Л.: Химия, 1966. 536 с.
 43. Уэллс, А. *Структурная неорганическая химия*. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 654.
 44. Marcus, Y., Hefter, G., and Pang, T.-S., Ionic partial molar volumes in non-aqueous solvents, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, vol. 90, p. 1899.
 45. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*, М.: Химия, 2001. 624 с.
 46. Кедринский, И.А., Яковлев, В.Г. *Li-ионные аккумуляторы*, Красноярск: Платина, 2002. 268 с.
 47. Gorobets, M.I., Ataev, M.B., Gafurov, M.M., and Kirillov, S.A., Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate, *J. Mol. Liq.*, 2015, vol. 205, p. 98.
 48. Карапетян, Ю.А., Эйчис, В.Н. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*, М.: Химия, 1989. 256 с. [Karapetyan, Yu.A. and Eychic, V.N., *Physico-chemical properties of electrolytic non-aqueous solutions* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1989. 256 p.]
 49. Marcus, Y., The structuredness of solvents, *J. Solution Chem.*, 1992, vol. 21, p. 1217.
 50. Izutsu, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.
 51. Irish, D.E., Deng, Z., and Odziemkowski, M., Raman spectroscopic and electrochemical studies of lithium battery components, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 28.
 52. Barthel, J. and Gores, H.-J., Solution Chemistry: a cutting edge in modern electrochemical technology, In: G. Mamontov, A.I. Popov (Eds.), *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, VCH: New York, 1994, p. 1–148.
 53. Зяткова, Л.А., Афанасьев, В.Н., Крестов, Г.А., Иванова Т.В. Влияние растворителя на потенциалы разложения неводных растворов гексафторарсената лития. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 946. [Zyat'kova, L.A., Afanasyev, V.N., Krestov, G.A., and Ivanova, T.V., Effect of solvent on the potentials of decomposition of lithium hexafluoroarsenate non-aqueous solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 1993, vol. 29, p. 946 (in Russian).]
 54. Borodin, O., Challenges with prediction of battery electrolyte electrochemical stability window and guiding the electrode–electrolyte stabilization, *Current Opinion. Electrochem.*, 2019, vol. 13, p. 86.
 55. Lee, J., Kim, Ch., Han, Y.-K., Quantum chemical characteristics of additives that enable the use of propylene carbonate -based electrolytes, *Int. J. Energy Research.*, 2023, vol. 2023, ID 6346995, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2023/6346995>

56. Panchenko, N.V., Bogdanovskaya, V.A., Kulova, T.L., Kirakosyan, G.A., Zamilatskov, I.A., Pavlov, A.S., Andreev, V.N., and Novikov, V.T., The effect of lithium salts concentration in an aprotic solvent on the oxygen reaction, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 393, p. 139073.
57. Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303.
58. Kanamura, K., Umegaki, T., Ohashi, M., Toriyama, Sh., Shiraishi, S., and Takehara, Z., Oxidation of propylene carbonate containing LiBF_4 or LiPF_6 on LiCoO_2 thin film electrode for lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 433.
59. Leggesse, E.G., Lin, R.T., Teng, T.-F., Chen, Ch.-L., and Jiang, J.-Ch., Oxidative Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Ion Batteries: A DFT Study, *J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 117, p. 7959.
60. Tanaskovic, V., Pasti, I. A., Gavrilov, N., and Mentus, S.V., Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 714–715, p. 11.
61. Brown, I.D., Structural chemistry and solvent properties of dimethylsulfoxide, *J. Solution Chem.*, 1987, vol.16, p. 205.
62. Sobkowski, J. and Szklarczyk, M., The behaviour of high polar organic solvents on platinum electrodes—I. The study of adsorption and electrode reactions of dimethylsulphoxide, *Electrochim. Acta*, 1980, vol. 25, p. 383.
63. Wasmus, S. and Vielstich, W., Electro-oxidation and reduction of dimethylsulfoxide and sulfolane in aqueous acid solution – an on-line MS study, *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, p. 175.
64. Okoshi, M., Ishikawa, A., Kawamura, Y., and Nakai, H., Theoretical analysis of the oxidation potentials of organic electrolyte solvents, *ECS Electrochem. Letter*, 2015, vol. 4, p. A103.
65. Preger, Y., Barkholtz, H.M., Fresquez, A., Campbell, D.L., Juba, B.W., Romàn-Kustas, J., Ferreira, S.R., and Chalamala, B., Degradation of commercial lithium-ion cells as a function of chemistry and cycling conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 120532.

УДК 544.6.018;546.05;54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК CNTS НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ ТИТАНОВОЙ И ТАНТАЛОВОЙ ФОЛЬГИ

© 2023 г. В. В. Ракитин^{a, *}, Л. С. Феокистова^b, М. В. Гапанович^{a, b},
А. В. Станчик^c, Д. М. Седловец^d

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

^cГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

^dИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: domi-tyan@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

В работе методом циклической вольтамперометрии изучены особенности электрохимического осаждения слоя меди на гибкие подложки из титана и тантала, а также режимы последовательного электрохимического осаждения слоя олова на Cu/Ti и Cu-Ta и слоя никеля на Sn/Cu/Ti и Sn/Cu-Ta из соответствующих растворов электролитов. Установлены потенциалы осаждения для каждого металлического слоя с учетом типа подложки, получен широкий набор стабильных прекурсорных пленок Cu–Sn–Ni/Ti и Cu–Sn–Ni-Ta. Оптимизирована стадия отжига в активной атмосфере серы (сульфуризация) с целью получения стабильных соединений состава Cu₂NiSnS₄. На основе полученных данных РФА и спектроскопии КР установлено, что для синтеза стабильных однофазных соединений состава Cu₂NiSnS₄ с поликристаллической структурой на Ta- и Ti-подложках необходим отжиг в активной атмосфере серы при 550°C в течение 60 мин.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, тонкие пленки Cu₂NiSnS₄, электрохимический синтез, солнечная энергетика

DOI: 10.31857/S0424857023120101, EDN: QAVVXY

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что четверные соединения меди типа Cu₂ZnSnS₄ (или сокращенно CZTS) – это перспективный материал для тонкопленочной фотовольтаики благодаря своим оптическим и электрофизическим свойствам (оптимальное значение ширины запрещенной зоны 1.5 эВ и высокий коэффициент поглощения света $\approx 10^4$ см⁻¹), а также нетоксичности и обилию всех составляющих его элементов на Земле [1–4]. Однако КПД солнечных батарей на основе CZTS все еще низкий, ~13%, что далеко от теоретически возможного значения 32% [5]. Одной из причин может являться близость ионных радиусов Zn²⁺ и Cu⁺, из-за чего может образовываться большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu}, которые могут являться ловушками для фотогенерированных носителей тока. Поэтому путь улучшения характеристик полупроводниковых веществ и поиска нового подхода к получению перспектив-

ных материалов, вызвавший интерес исследователей, заключается в замене элемента Zn²⁺, другими химическими элементами с той же валентностью, такими как Ba²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺ и др. [6].

Среди всех новых четверных соединений, прямозонные полупроводниковые материалы на основе никеля Cu₂NiSnS₄ (или сокращенно CNTS) считаются одними из наиболее перспективных кандидатов ввиду оптимальной ширины запрещенной зоны и высокого коэффициента поглощения света [7]. Ранее сообщалось о нескольких успешных методах синтеза таких образцов. Так, Кэмбелом и др. [8] были получены наночастицы CNTS вюрцитной фазы методом горячей инъекции. Ван и др. [9] сольвотермическим методом также синтезировали наночастицы CNTS, обладающие цветовой структурой. Саркар и др. [10] гидротермическим способом получили наночастицы CNTS, которые обладают хорошей фо-

топроводимостью и оптимальным значением ширины запрещенной зоны (1.56 эВ).

Среди всего многообразия методов синтеза соединений CNTS, среди которых присутствуют методы сольвотермические [9], горячей инъекции [8, 11], электроспиннинг [12], гидротермальные [10, 13], спин-коатинг [14], спрей-пиролиз [15], покрытие с погружением [16], выделяются различные электрохимические способы [17–19]. Причем метод электроосаждения представляет собой очень интересный подход для получения полупроводниковых тонких пленок, поскольку, помимо своей простоты, он экономичен и может быть осуществлен в одну стадию при комнатной температуре, не требует контролируемой атмосферы и является промышленно адаптированным. Процессы роста пленок, а также физико-химические параметры тонкого слоя можно контролировать, регулируя несколько параметров, таких как концентрация, комплексообразователь, pH раствора, время осаждения, температура и потенциал осаждения. Однако на сегодняшний день опубликовано очень мало работ о синтезе тонких пленок типа CNTS методом электроосаждения. Кроме того, в работах в принципе мало внимания уделяется исследованию влияния концентрации различных ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} и S^{2-} в электролите на потенциал осаждения, структуру, морфологию и значения ширины запрещенной зоны конечных синтезированных тонких пленок типа CNTS.

В частности, в ряде работ успешно разработаны подходы к получению тонких пленок типа $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ с использованием метода электроосаждения [18, 20]. Берайх и др. [20] разработали методику получения пленок с тетрагональной структурой на Mo-подложках с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (112). Кристалличность образцов улучшалась с уменьшением концентрации катионов Ni^{2+} . Кроме того, структура пленок была однородной, а энергия запрещенной зоны лежит в диапазоне от 1.6 до 1.8 эВ, на что существенно влияет концентрация Ni^{2+} в прекурсорном растворе. В работе [18] методом электроосаждения также были успешно изготовлены тонкие пленки состава $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ толщиной 1.2 мкм. Осаждение происходило из растворов, содержащих все ионы металлов одновременно. Вторичных фаз в пленках обнаружено не было, что подтверждает высокое качество полученных образцов. Пленки были плотными и равномерно зернистыми, компоненты в объеме пленки были распределены однородно. Метод комбинационного рассеяния позволил выявить два главных комбинационных пика — 280 и 350 см^{-1} . Ширина запрещенной зоны CNTS составляла 1.2 эВ, что хорошо соответствовало солнечному спектру. Данные исследования демонстрируют

целесообразность использования пленок CNTS в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных солнечных элементах.

Стоит отметить, что данные соединения остаются пока мало изученными: в литературе практически отсутствуют данные о влиянии стехиометрии и дефектной структуры на электрофизические и оптические свойства, о влиянии типа проводящей подложки, на которую синтезируются металлические слои, на структуру, морфологию и значения ширины запрещенной зоны синтезированных тонких пленок. Как видно, работ, посвященных электрохимическому синтезу тонких пленок CNTS в мировой литературе все еще мало. Кроме того, пленки в основном осаждают на молибденовую подложку. Однако известно, что молибден достаточно активный металл, поэтому часто подвергается сульфуризации в процессе термической обработки прекурсорных пленок CNT, что приводит к образованию сульфида молибдена, который неоднозначно влияет на электрофизические свойства конечных пленок [21]. Кроме того, часто возникают сложности с адгезией металлических слоев на молибдене. Похожая ситуация наблюдается при электрохимическом послойном осаждении металлических слоев Cu-Zn-Sn в процессе получения кестеритных тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [22], поэтому требуется дополнительная обработка молибденового слоя перед использованием.

Поэтому целью данной работы было исследование особенностей электрохимического осаждения тонких пленок CNTS с использованием в качестве рабочих слоев более инертных гибких проводящих подложек из титановой и танталовой фольги. В работе сообщается об исследовании циклических вольт-амперных зависимостей при осаждении каждого металлического слоя (меди, никеля и олова) из индивидуальных растворов электролитов, а также рассматриваются особенности последовательного электрохимического осаждения тонких пленок CNTS с последующей стадией отжига при различных условиях (инертная и активная атмосфера серы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника катионов Cu^{2+} , Sn^{2+} и Ni^{2+} использовались водные растворы электролитов 0.01 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), 0.01 М $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”) и 0.1 М $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”) соответственно. Для исследования особенностей электрохимического поведения металлов, а также для синтеза тонких пленок CNTS использовалось два вида гибких подложек: фольга из тантала и титана (рабочая площадь электродов составляла 1–2 см^2).

Предварительно подложки из тантала обезжиривались в растворе аммиака, подложки из тита-

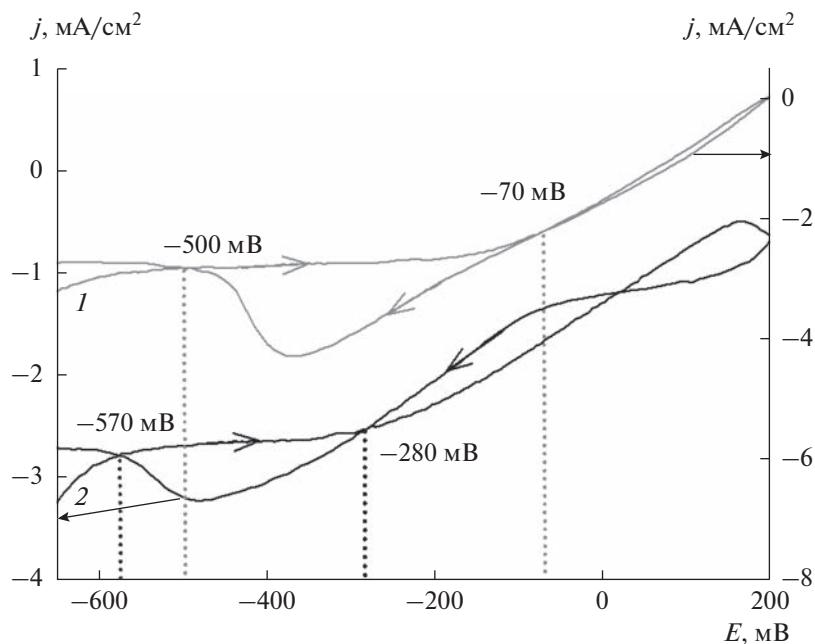


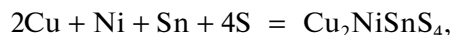
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для осаждения слоя меди на проводящую подложку Ti (1) и Ta (2) из 0.01 М раствора CuSO_4 .

на — в ацетоне. Затем они промывались или выдерживались в деионизованной воде в течение 10–15 мин, после высушивались под вакуумом в течение 10 мин.

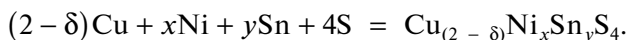
Исследование особенностей электрохимического осаждения металлических слоев методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также электрохимическое осаждение прекурсорных тонких пленок Cu–Ni–Sn проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Elins “P-20X” и прилагаемого программного обеспечения. Скорость развертки потенциалов была 5 мВ/с. Запись вольтамперограмм проводилась в диапазоне от –800 до +200 мВ, направление хода ЦВА-кривых показано стрелками. В качестве рабочего электрода использовались гибкие проводящие подложки из титановой и танталовой фольги. В качестве электрода сравнения выступал 3М-хлорид-серебряный электрод (ХСЭ), противоэлектродом служила платиновая пластина или графитовый стержень. Постоянство температуры поддерживалось с помощью водяного термостата.

Отжиг прекурсорных пленок проводился в двухзонной вакуумной трубчатой печи. Образец прекурсорной пленки Cu–Ni–Sn/подложка помещался в центральную зону, температура которой составляла $T_1 = 550^\circ\text{C}$. В боковой зоне, нагретой до температуры $T_2 = 200^\circ\text{C}$, в кварцевой лодочке располагалась элементарная сера (“ч. д. а.”), содержание которой составляло $m(\text{S}) = 5$ мг. Длительность отжига составляла 15, 30 и 60 мин. Об-

разование вещества $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ стехиометрического состава в ходе сульфуризации можно представить в виде следующей реакции:



также возможно получение вещества нестехиометрического состава с общей формулой:



Исследование фазового состава отожженных образцов проводилось двумя методами — рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре PANalytical Aeris (излучение CuK_α) и КР-спектроскопии на спектрометре Bruker Senterra micro-Raman system (излучение 532 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение слоя меди на подложки из Ti и Ta

На начальном этапе исследования методом ЦВА были изучены особенности электрохимического синтеза слоя меди, а также установлены потенциалы осаждения на проводящие подложки из титана и тантала. На рис. 1 изображены циклические вольт-амперные кривые для осаждения медного слоя из 0.01 М раствора CuSO_4 на подложках из Ti (кривая 1) и Ta (кривая 2).

Как видно из рисунка, кривые имеют несколько областей с характерными пиками, которые расположены как в области отрицательных, так и в области положительных значений потенциала.

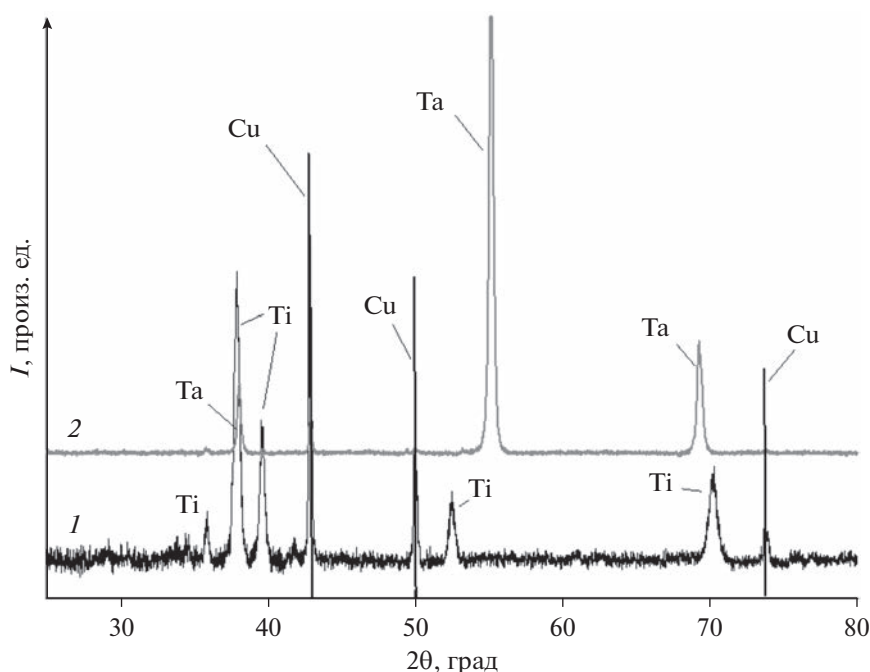


Рис. 2. РФА медных слоев, полученных из 0.01 М раствора CuSO_4 на подложках из Ti при $E = -370$ мВ (1) и Ta при $E = -485$ мВ (2) (отн. 3 М ХСЭ).

Для процесса осаждения медного слоя на подложку из Ta был выбран диапазон потенциалов $-280 \dots -570$ мВ, на подложку из Ti — $-70 \dots -500$ мВ (относительно 3 М ХСЭ). Для каждого случая из этой области был выбран свой потенциал осаждения с учетом максимальной плотности тока, который отвечает за процесс восстановления ионов меди из 0.01 М раствора CuSO_4 на танталовую и титановую подложки.

Далее был проведен электрохимический синтез слоя меди на всех типах подложек при выбранных потенциалах осаждения, исходя из анализа ЦВА-кривых: осаждение на Ta-подложке — при $E = -485$ мВ, на Ti-подложке при $E = -370$ мВ (отн. 3 М ХСЭ). Электрохимическое осаждение проводилось из 0.01 М раствора CuSO_4 в трех-электродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале для каждого случая в течение 4 ч.

Для подтверждения правильности выбранных значений потенциалов осаждения из 0.01 М раствора CuSO_4 был проведен РФА полученных металлических пленок. На рис. 2 представлены дифрактограммы слоев меди, полученных на подложках из Ti и Ta при различных потенциалах.

Как видно из представленных дифрактограмм, во всех случаях присутствуют основные пики для меди при 2θ : 43.3° (111), 50.4° (200) и 74.1° (220). Структура полученного слоя кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры решетки $a = 3.6150 \text{ \AA}$, $V = 11.8 \text{ \AA}^3$. Кроме того, на кривых

имеются пики, отвечающие за наличие соответствующих подложек тантала или титана. Таким образом, выбранные потенциалы осаждения позволяют получать однофазные медные слои на всех типах подложек.

Электрохимическое осаждение слоя олова на подложку из Cu/Ti и Cu/Ta

Последующей задачей было исследование особенностей электрохимического осаждения стабильного слоя олова на медных подложках для получения слоистой структуры Sn/Cu/подложка. Для этого снимались циклические вольт-амперные кривые из 0.01 М раствора SnCl_2 . Так как данная соль легко подвергается гидролизу, в процессе приготовления рабочего раствора производили подкисление несколькими каплями соляной кислоты для устранения образования осадка. На рис. 3а представлен пример ЦВА-кривой в диапазоне потенциалов $-800 \dots +200$ мВ для осаждения слоя олова на медную подложку. Направление разворота потенциалов указано стрелками.

Как видно из приведенного рисунка, область потенциалов осаждения слоя олова достаточно широкая, она имеет несколько катодных пиков. Первая область в районе -190 мВ с максимальным значением плотности тока не рассматривалась в качестве потенциальной для осаждения оловянного слоя, так как она начинается в анодной области и отвечает за процессы окисления металла. Вторая область, расположенная в диапазоне

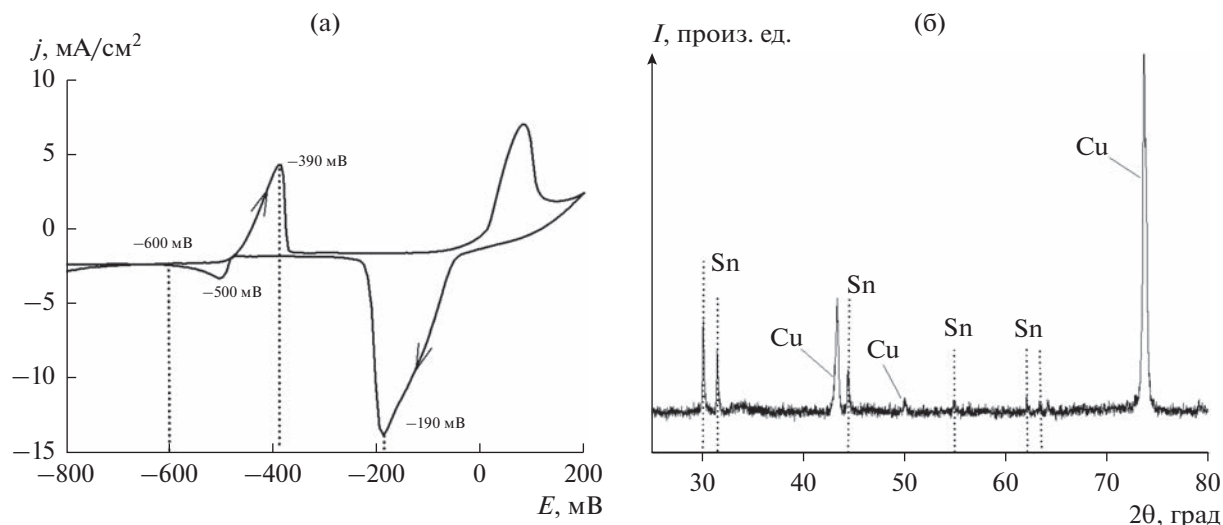


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма для осаждения слоя олова на медную подложку из 0.01 М раствора SnCl_2 (а) и РФА слоя Sn, полученного из 0.01 М раствора SnCl_2 на подложке из Cu при -500 мВ (б) (отн. 3 М ХСЭ).

$-390 \dots -600$ мВ, является потенциальной для восстановления ионов олова на медную подложку.

Выбранный потенциал из указанной области на ЦВА-кривой, соответствующий значению -500 мВ (отн. 3 М ХСЭ), был взят за основу при электрохимическом осаждении слоя олова на медную подложку из 0.01 М подкисленного раствора SnCl_2 . Как и в предыдущем случае, синтез проводился в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале в течение 4 ч.

Для фазового контроля слоя олова после электрохимического осаждения был проведен рентгенофазовый анализ полученных пленок (см. рис. 3б). Как видно из рисунка, осаждение при $E = -500$ мВ позволяет получать стабильный однофазный металлический слой — на дифрактограмме присутствуют линии для олова при 2θ : 30.645° (200), 32.019° (101), 44.903° (211), 55.332° (301) и др. Структура полученного слоя тетрагональная, пространственная группа $I4_1$, параметры решетки $a = 5.831 \text{ \AA}$, $c = 3.182 \text{ \AA}$, $V = 54.0 \text{ \AA}^3$. Кроме того, линий для бинарных соединений сплавов типа Sn—Cu на дифрактограмме не обнаружено, слой олова осаждается однофазным.

Электрохимическое осаждение слоя никеля на подложку из Sn/Cu/Ti и Sn/Cu/Ta

Заключительной задачей при построении преемственной слоистой структуры Ni/Sn/Cu/подложка было исследование особенностей электрохимического осаждения никеля на верхний оловянный слой. Для этих целей снимались циклические вольт-амперные зависимости из 0.1 М раствора NiSO_4 . На рис. 4а представлен

пример ЦВА-кривой в диапазоне потенциалов $-800 \dots -300$ мВ для осаждения слоя никеля на верхний слой из олова. Направление развертки потенциалов указано стрелками.

Как видно из ЦВА-кривой, диапазон потенциалов достаточно широкий и располагается в области $-750 \dots -425$ мВ (отн. 3 М ХСЭ). В указанном диапазоне наблюдается четкий пик в районе -600 мВ, которому соответствует максимальное значение плотности тока и который отвечает за процесс восстановления ионов никеля на поверхности оловянного слоя. Для точности нахождения этого значения за основу был взят потенциал при -600 мВ с разбросом в 50 мВ.

Фазовый состав слоя никеля при осаждении из 0.1 М раствора NiSO_4 в выбранном диапазоне потенциалов также контролировался с помощью метода РФА. Для примера на рис. 4б представлены дифрактограммы слоев Ni/Sn, полученных при потенциалах -600 и -650 мВ. Как видно из приведенных данных, на всех дифрактограммах присутствует яркая линия никеля при 2θ : 44.508° (111). Структура полученного слоя никеля кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры решетки $a = 3.5238 \text{ \AA}$, $V = 10.9 \text{ \AA}^3$. Однако помимо чистой фазы никеля, в пленках наблюдается бинарная фаза Ni_3Sn_4 , которая образуется в процессе взаимодействия двух металлов между собой во время электрохимического осаждения никеля из раствора на оловянный слой. Структура бинарной фазы моноклинная, пространственная группа $I2/m$, параметры решетки $a = 12.290 \text{ \AA}$, $b = 4.054 \text{ \AA}$, $c = 5.17 \text{ \AA}$, $V = 125.0 \text{ \AA}^3$.

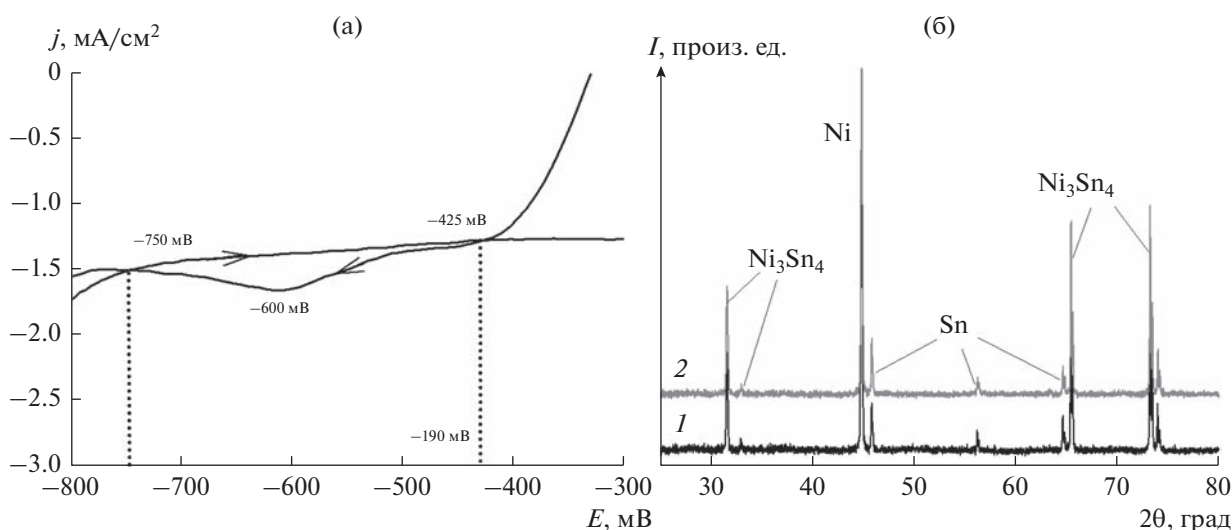


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма для осаждения никеля на верхний оловянный слой из 0.1 М раствора NiSO_4 (а) и РФА слоев Ni, полученных из 0.1 М раствора NiSO_4 при $E = -650$ (1), -600 мВ (2) (б) (отн. 3 М ХСЭ).

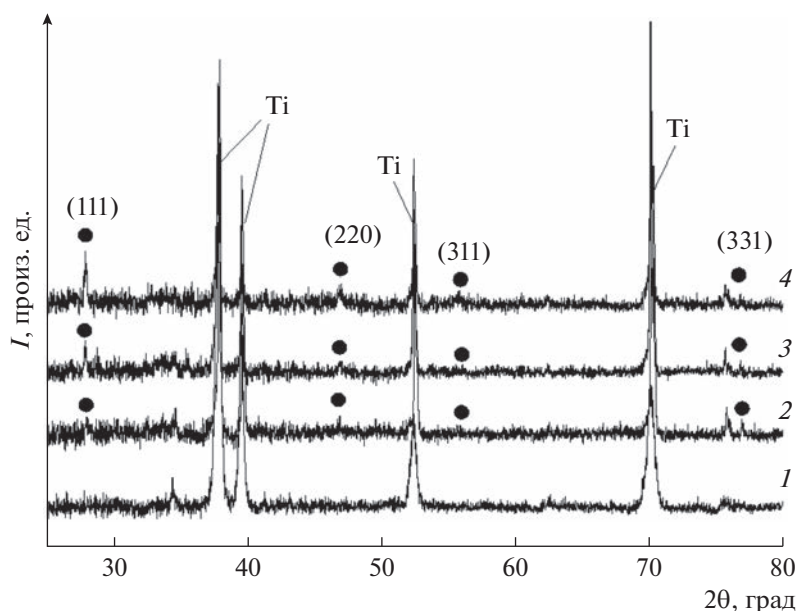


Рис. 5. РФА тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на титановой фольге до отжига (1) и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15 (2), 30 (3) и 60 мин (4).

Отжиг полученных прекурсорных пленок Cu—Sn—Ni на титановой подложке

На рис. 5 представлены дифрактограммы тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ на титановой подложке до отжига и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15, 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, пленки до отжига в основном представляют собой аморфные соединения, линий кристаллического сульфида $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ не обнаружено, на дифрактограмме присутствуют только линии подложки металлического тита-

на (кривая 1). Отжиг в активной атмосфере серы при 550°C приводит к образованию поликристаллической структуры необходимого состава, причем с увеличением времени отжига увеличивается четкость и интенсивность линий сульфидной фазы CNTS (кривые 2, 3 и 4). При этом на всех дифрактограммах присутствуют основные линии для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ при 2θ : 28.475° (111), 47.357° (220) и 56.214° (311). Структура полученного слоя кубическая, пространственная группа $F-43m$, параметры решетки $a = 5.425 \text{ \AA}$, $V =$

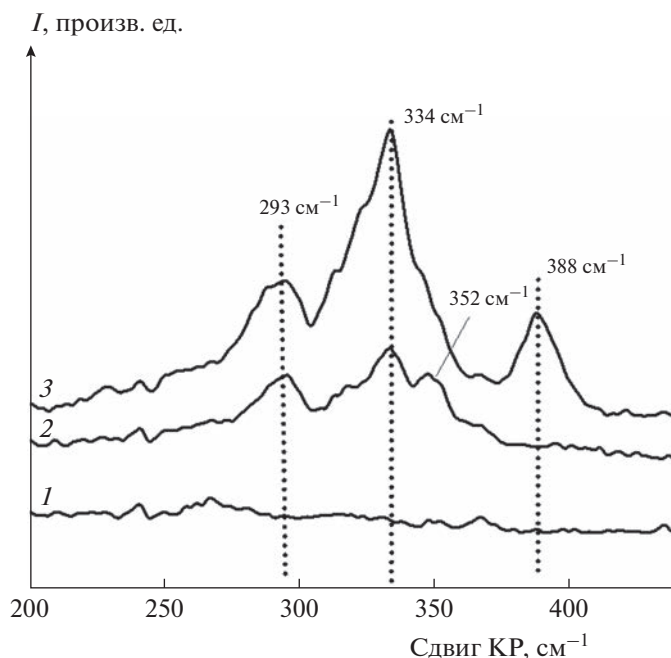


Рис. 6. Спектры КР тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на титановой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15 (1), 30 (2) и 60 мин (3).

$= 159.66 \text{ \AA}^3$. Наличие примесных фаз в пленках обнаружено не было. Таким образом, для получения стабильной поликристаллической структуры образцов необходим отжиг прекурсорных пленок в активной атмосфере серы при 550°C более 30 мин.

Так как характерные линии на дифрактограммах для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ в некоторых случаях совпадают с таковыми у побочных фаз (например, для тройной системы Cu_2SnS_3), то с целью уточнения фазового состава и подтверждения наличия фазы CNTS использовался метод спектроскопии КР, который совместно с РФА позволяет более точно интерпретировать полученные результаты. На рис. 6 представлены рамановские

спектры тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на титановой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15, 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, пленки, отожженные в течение 15 мин (кривая 1), практически не содержат фазы сульфида, что также подтверждается данными рентгенофазового анализа. Увеличение длительности отжига приводит к появлению фазы $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$. Как видно из кривых 2 и 3, спектры КР для сульфида имеют сложносоставной вид, без четкого разделения пиков. На спектрах присутствуют основные линии при 334, 295, 288 и 317 см^{-1} . Если обратиться к литературным данным, то можно увидеть, что в различных научных работах приводят разные данные относительно характеристических линий на спектрах КР для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$. Вероятно, это связано с малой изученностью данного типа соединения подобным методом исследования. Кроме того, такой большой разброс данных может быть связан с получением сульфидных фаз нестехиометрического состава или наличием твердых растворов на основе CNTS. В таблице 1 приведены значения характерных линий для изучаемого соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, а также для некоторых побочных фаз, взятых из литературы.

Как видно из табл. 1, нет конкретных значений сдвига КР (см^{-1}), которые бы однозначно определяли наличие химических связей в соединении $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, однако можно определить некоторый

Таблица 1. Характерные линии (сдвиг КР, см^{-1}) для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ и некоторых побочных фаз

CNTS	Cu_2SnS_3	Cu_xS	NiS	Ссылка на работу
286, 331	352	475	244, 300	[23]
260, 317, 366	352	475	244, 300	[17]
335, 285, 379	—	—	—	[10]
260, 290, 345	—	—	—	[15]
330	—	—	—	[24]
280, 350	—	—	—	[18]
270, 312, 349	—	—	—	[25]

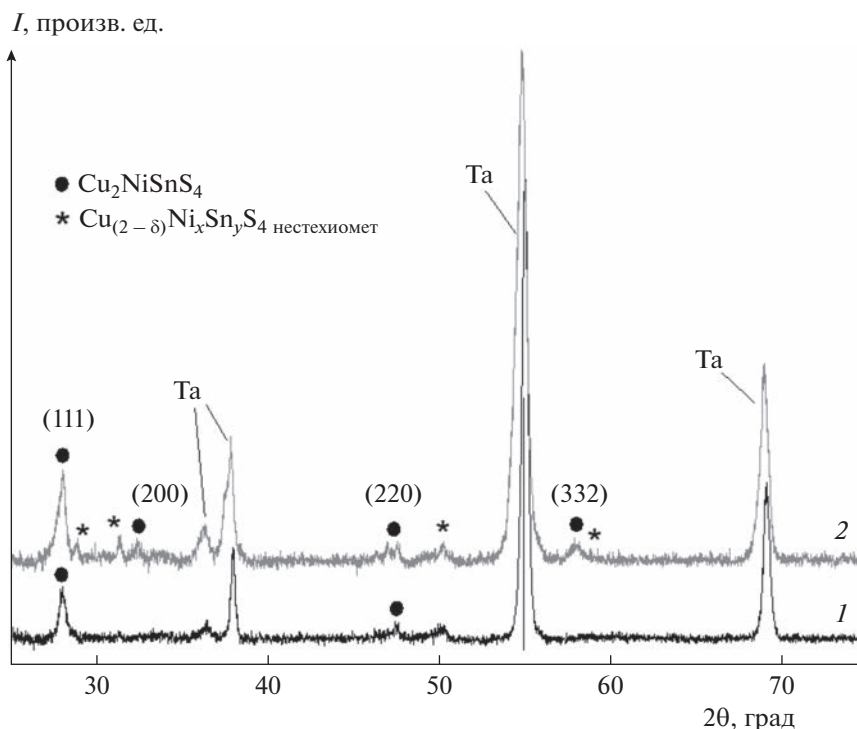


Рис. 7. РФА тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на танталовой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 (1) и 60 мин (2).

диапазон этих значений для выявления целевого сульфида и исключения побочных фаз. Так, самые яркие линии находятся в диапазоне $330\text{--}335$, $280\text{--}286\text{ см}^{-1}$. Поэтому можно сделать вывод, что получаемые пленки на титановой подложке также содержат целевой сульфид CNTS. Однако в пленках, отожженных в течение 30 мин (кривая 2 рис. 6), наблюдается четкий пик в районе 352 см^{-1} , который указывает на наличие тройной системы Cu_2SnS_3 . Вероятнее всего, образование фазы CNTS происходит через промежуточную тройную систему, которая разрушается при более длительном времени отжига. В пленках, которые отжигались в течение 60 мин (кривая 3 рис. 6), эта линия становится менее заметной. Наличие ярких линий для бинарных соединений обнаружено не было, поэтому все присутствующие пики можно отнести к фазе сульфида $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$.

Отжиг полученных прекурсорных пленок Cu–Sn–Ni на танталовой подложке

На рис. 7 представлены дифрактограммы тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ на танталовой подложке, отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, для отожженных пленок на тантале справедлива та же зависимость,

как и в случае с титановой подложкой — линии фазы сульфида CNTS становятся более выраженными с увеличением времени отжига в активной атмосфере серы. Причем в пленках, отожженных в течение 60 мин (кривая 2 рис. 7), наряду со стехиометрической фазой $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ наблюдается появление некоторого количества нестехиометрической фазы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Ni}_x\text{Sn}_y\text{S}_4$. Данное явление может быть связано с образованием твердых растворов на основе четверных сульфидов, в результате худшей адгезии металлических пленок на танталовой подложке. Линии примесных фаз на дифрактограммах не обнаружены.

На рис. 8 представлены рамановские спектры тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на танталовой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, отжиг при более длительном времени так же, как и в случае с титановой подложкой, приводит к образованию фазы сульфида CNTS — наблюдаются основные яркие пики при 334 , 295 , 288 и 317 см^{-1} . Присутствие вторичных фаз выявлено не было. Исходя из анализа таблицы, приведенной выше, дополнительный пик в районе 348 см^{-1} также можно отнести к соединению CNTS.

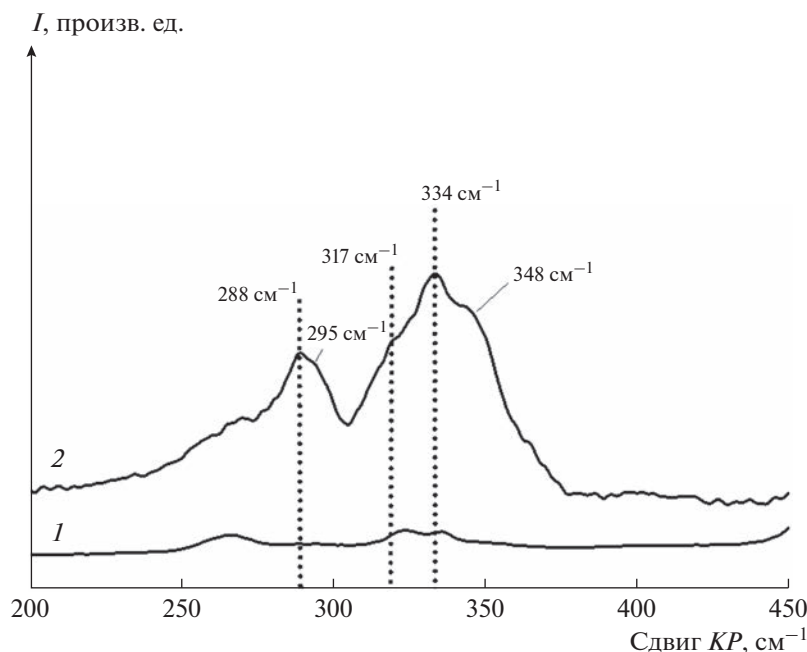


Рис. 8. Спектры КР тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на танталовой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 (1) и 60 мин (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом ЦВА исследованы особенности электрохимического осаждения металлических слоев (меди, никеля и олова) из индивидуальных растворов электролитов на гибкие проводящие подложки из титана и тантала. Установлены потенциалы осаждения для каждого металлического слоя с учетом типа подложки: слой меди необходимо осаждать при $E = -370$ мВ на титановую подложку и при $E = -485$ мВ на танталовую подложку, слой олова при $E = -500$ мВ на медный подслой и слой никеля при $E = -600$ мВ на оловянный подслой. Комбинацией методов РФА и рамановской спектроскопии установлено, что для синтеза стабильных однофазных соединений состава CNTS необходим отжиг в активной атмосфере серы при 550°C в течение 60 мин. При этом пленки, полученные на танталовых подложках, помимо стехиометрического состава содержат небольшое количество нестехиометрической фазы и могут быть представлены в виде твердых растворов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Г.В. Шилова и к.х.н. Д.В. Корчагина (Лаборатория структурной химии ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за проведение РФА прекурсорных пленок Cu-Ni-Sn , а также отожженных образцов $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского центра научной информации (РЦНИ) (грант № 20-58-04005) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T21PM-033), а также в рамках госзадания № AAAA-A19-119070790003-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandel, T., Thakur, V., Halaszova, S., Prochazka, M., Haško, D., Velic, D., and Poolla, R., Growth and properties of sprayed CZTS thin films, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 5477.
2. Hosseinpour, R., Izadifard, M., Ghazi, M.E., and Bahramian, B., Effect of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties of sol-gel spin-coating-derived $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 1080.
3. Fouad, S.S., El Radaf, I.M., Sharma, P., and El Bana, M.S., Multifunctional CZTS thin films: structural, optoelectrical, electrical and photovoltaic properties, *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 757, p. 124.
4. Marzougi, M., Ben Rabeh, M., and Kanzari, M., Effect of Na doping on structural and optical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesized by thermal evaporation method, *Thin Solid Films*, 2019, vol. 672, p. 41.
5. Ракитин, В.В., Новиков, Г.Ф. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита. *Успехи хи-*

- миш. 2017. Т. 86. С. 99. [Rakitin, V.V. and Novikov, G.F., Third-generation solar cells based on quaternary copper compounds with the kesterite-type structure, *Russ. Chem. Rev.*, 2017, vol. 86, p. 99.]
6. Гапанович, М.В., Ракитин, В.В., Новиков, Г.Ф. Новые поглощающие слои на основе четверных соединений меди Cu–A–B–S–Se (A = Ba, Sr, Fe, Ni, Mn; B = Si, Ge, Sn) для тонкопленочных солнечных элементов третьего поколения (обзор). *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67. С. 3. [Gapanovich, M.V., Rakitin, V.V., and Novikov, G.F., New absorbers for third-generation thin-film solar cells based on Cu–A–B–S–Se (A = Ba, Sr, Fe, Ni, or Mn; B = Si, Ge, or Sn) quaternary copper compounds, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, p. 1.]
 7. Ghosh, A., Thangavel, R., and Rajagopalan, M., First-principles study of structural stability and optical properties of Cu_2XSnY_4 (X = Fe, Co, Ni; Y = S, Se) for photovoltaic applications, *Energ. Env. Focus*, 2014, vol. 3, p. 142.
 8. Kamble, A., Mokurala, K., Gupta, A., Mallick, S., and Bhargava, P., Synthesis of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles by hot injection method for photovoltaic applications, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 137, p. 440.
 9. Wang, T.-X., Li, Y.-G., Liu, H.-R., Li, H., and Chen, S.-X., Flower-like $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 124, p. 148.
 10. Sarkar, S., Das, B., Midya, P.R., Das, G.C., and Chattopadhyay, K.K., Optical and thermoelectric properties of chalcogenide based $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a novel hydrothermal route, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 152, p. 155.
 11. Sarilmaz, A. and Ozel, F., Synthesis of band-gap tunable earth-abundant CXTS (X = Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2}) nanorods: Toward a generalized synthesis strategy of quaternary chalcogenides, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 780, p. 518.
 12. Ozel, F., Earth-abundant quaternary semiconductor Cu_2MSnS_4 (M = Fe, Co, Ni and Mn) nanofibers: Fabrication, characterization and band gap arrangement, *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 657, p. 157.
 13. Sahaya Dennish Babu, G., Shajan, X.S., Alwin, S., Ramasubbu, V., and Balerao, G.M., Effect of reaction period on stoichiometry, phase purity, and morphology of hydrothermally synthesized $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanopowder, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 312.
 14. Ghosh, A., Biswas, A., Thangavel, R., and Udayabhannu, G., Photo-electrochemical properties and electronic band structure of kesterite copper chalcogenide $\text{Cu}_2\text{II–Sn–S}_4$ (II = Fe, Co, Ni) thin films, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 96025.
 15. Dridi, S., Bitri, N., and Abaab, M., Synthesis of quaternary $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films as a solar energy material prepared through “spray” technique, *Mater. Lett.*, 2017, vol. 204, p. 61.
 16. Jariwala, A., Chaudhuri, T.K., Patel, S., Toshniwal, A., Kheraj, V., and Ray, A., Direct-coated copper nickel tin sulphide ($\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$) thin films from molecular ink, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 215, p. 118.
 17. Yang, C.L., Chen, Y.H., Lin, M., Wu, S.L., Li, L., Liu, W.C., Wu, X.S., and Zhang, F.M., Structural, optical and magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films deposited by facile one-step electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 166, p. 101.
 18. Chen, H.J., Fu, S.W., Tsai, T.C., and Shih, C.F., Quaternary $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films as a solar material prepared through electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 166, p. 215.
 19. Chihi, A., Fethi, M., and Brahim, B., Synthesis and characterization of photoactive material $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, vol. 30, p. 3338.
 20. Beraich, M., Taibi, M., Guenbour, A., Zarrouk, A., Bellaouchou, A., and Fahoume, M., Synthesis of tetragonal $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin film via low-cost electrodeposition method: effect of Ni^{2+} molarity, *J. Electr. Mater.*, 2019, vol. 49, p. 728.
 21. Ракитин, В.В., Гапанович, М.В., Новиков, Г.Ф. Формирование примесной фазы MoS_2 на границе CZTS/Мо в процессе сульфуризации прекурсорных пленок Cu–Zn–Sn. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2015. Т. 11. С. 2586. [Rakitin, V.V., Gapanovich, M.V., and Novikov, G.F., The formation of MoS_2 secondary phase at the Cu–Zn–Sn–S/Mo interface during the sulfurization process of Cu–Zn–Sn precursor films, *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, p. 2586.]
 22. Hansen, R.M., Adherent electroplating on molybdenum, PhD thesis, Newark College of Engineering, New Jersey (1952).
 23. Ait elhaj, D., El kissani, A., Elyaagoubi, M., Ait dads, H., Welatta, F., Nkhaili, L., Chaib, H., and Outzourhit, A., Development of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ based thin film solar cells without a sulfurization step, *Mater. Sci. Semicond. Proces.*, 2020, vol. 107, p. 104811.
 24. Ozel, F., Aslan, E., Istanbulu, B., Akay, O., and Hatay Patir, I., Photocatalytic hydrogen evolution based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ nanocrystals, *Appl. Catal. B: Envir.*, 2016, vol. 198, p. 67.
 25. Sahoo, M.K., Gusain, M., Thangriyal, S., Nagarajan, R., and Rao, G.R., Energy storage study of trimetallic Cu_2MSnS_4 (M: Fe, Co, Ni) nanomaterials prepared by sequential crystallization method, *J. Solid State Chem.*, 2020, vol. 282, p. 121049.

УДК 544.623

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

© 2023 г. Н. Н. Пестерева^{а, *}, А. Ф. Гусева^а, Н. А. Василенко^а, И. В. Бекетов^{а, б}, Н. В. Селезнева^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^бИнститут электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

Твердофазным методом получены композиты $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ (φ – объемная доля нанодисперсного оксида алюминия), исследованы их термические свойства, морфология, электропроводность в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе и состава. Обнаружено, что проводимость композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ проходит через максимум при $\varphi \sim 0.1$ и достигает значения 7×10^{-3} См/см при 1000°C , что в 7 раз выше проводимости $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ при данной температуре. Методом ЭДС и измерениями зависимости электропроводности от давления кислорода в газовой фазе установлен ионный характер проводимости композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: кислородно-ионная проводимость, композиционные твердые электролиты, вольфрамат лантана, гетерогенное допирование

DOI: 10.31857/S0424857023120095, **EDN:** QAZLGW

ВВЕДЕНИЕ

Растущие экологические проблемы требуют поиска способов частичной или полной замены традиционных источников энергии. Наиболее чистым топливом, не приводящим к загрязнению окружающей среды, является водород, который к тому же имеет высокую теплотворную способность. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с протонным или кислородно-ионным электролитом в качестве мембраны позволяют преобразовывать химическую энергию окисления водорода в электрическую с минимальными потерями [1–6]. Поэтому в настоящее время уделяется большое внимание поиску твердых электролитов с высокой кислородной или протонной проводимостью.

Использование в технике вольфраматов редкоземельных металлов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) с моноклинной структурой связано, прежде всего, с их уникальными оптическими и каталитическими свойствами [7–11]. Однако, исследования последних лет показали, что у этих соединений может быть еще одно интересное применение, связанное с их электротранспортными свойствами. В работе [12] установлено, что $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) являются кислородно-ионными проводниками, хотя величина их ионной проводимости недостаточно высо-

ка для практического применения. Так, при температуре 900°C электропроводность $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) варьируется в пределах от 10^{-5} до 10^{-4} Ом⁻¹ см⁻¹ [12], тогда как приемлемой для практического использования считается проводимость не менее 10^{-3} Ом⁻¹ см⁻¹ [2, 13]. Эффективным методом повышения ионной проводимости является гетерогенное допирование низковолающих веществ высокодисперсными инертными добавками, такими как SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др. [13–15]. Создание композиционных материалов с высокой ионной проводимостью позволяет расширить выбор твердых электролитов с различными функциональными свойствами и решить проблему улучшения их эксплуатационных характеристик, что является весьма актуальной задачей современного материаловедения.

Причины высокой ионной проводимости композитов и требования к ее компонентам – матрице и дисперсной добавке, к настоящему времени хорошо изучены и описаны в литературе [13–18]. Вольфраматы РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) обладают такими необходимыми для материалов для твердотельной ионники качествами, как термическая и термодинамическая стабильность [19]. Из систем, содержащих вольфраматы металлов, наиболее хорошо исследованы композиты $\text{MeWO}_4\text{--SiO}_2$, $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$, $\text{MeWO}_4\text{--}$

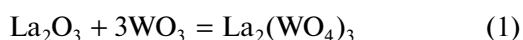
V_2O_5 (Me – Ca, Sr, Ba) [20, 21], для которых установлено увеличение проводимости на 1–2 порядка при добавлении дисперсной добавки к соответствующему вольфрамату. Поскольку вольфраматы щелочноземельных и редкоземельных металлов имеют сходное строение (структурные типы шеелита и дефектного шеелита соответственно), но электропроводность вольфраматов редкоземельных металлов примерно на два порядка выше, можно прогнозировать высокую ионную проводимость в композитах на основе вольфраматов РЗЭ. Для композитов на основе вольфраматов металлов к настоящему времени наиболее хорошо исследована роль добавки кислотного оксида (WO_3 , V_2O_5) в формировании высокой композитной проводимости. WO_3 и V_2O_5 , обладающие низкой поверхностной энергией, распространяются по поверхности зерен вольфрамата, образуя поверхностную микрофазу с высокой кислородной проводимостью, существование которой подтверждено экспериментально [22]. Что же касается Al_2O_3 и SiO_2 , гетерогенных добавок с высокой поверхностной энергией, не склонных к твердофазному растеканию, традиционно применяемых для увеличения проводимости композитов на основе ионных солей [13], то к настоящему времени их роль в увеличении проводимости композитов на основе вольфраматов не исследована. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка получить композиты $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ и исследовать их электротранспортные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

В работе использовали порошок нанодисперсного оксида алюминия, полученный методом электровзрыва алюминиевой проволоки, с удельной площадью поверхности $69 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 20 нм. РФА показал, что порошок содержит 89% $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 11% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Вольфрамат лантана синтезировали по стандартной керамической технологии из La_2O_3 и WO_3 квалификации “ос. ч.”, предварительно отожженных 5 ч при 500°C для удаления адсорбированной воды. Так как оксид лантана чрезвычайно гигроскопичен и легко поглощает углекислый газ из атмосферы, непосредственно после отжига его помещали в эксикатор, а затем при охлаждении – в бюкс, в котором и проводили взвешивание на аналитических весах. Синтез проводили на воздухе согласно уравнению



в 4 стадии, с промежуточными перетирами в среде этилового спирта с последовательным уве-

Таблица 1. Режим синтеза вольфрамата лантана

Стадия	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
1-я	650	10
2-я	750	15
3-я	900	20
4-я	1000	25

личением температуры отжига. Режим синтеза представлен в табл. 1.

Композиты $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ с объемной долей Al_2O_3 $\varphi \leq 0.7$ получены механическим смешением порошков $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 в среде этилового спирта. Порошки прессовали в дисковые брикеты толщиной 2 мм и диаметром 10 мм на ручном гидравлическом прессе при давлении 64 МПа. Затем брикеты спекали при 1000°C в течение 10 ч. Выбор температурного режима спекания обусловлен тем, что при более низкой температуре брикеты композитов получались недостаточно плотными, а при более высокой температуре вероятен фазовый переход оксида алюминия в менее активную модификацию [23–27]. Для электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили мелкодисперсную платину, которую припекали при 1000°C в течение часа.

Экспериментальные методики

Рентгенофазовый анализ вольфрамата лантана и композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance с CuK_α -излучением в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.05° и временем экспозиции 1 с.

Электропроводность композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance Parameters Meter IPII (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 600–1000 $^\circ\text{C}$. Годографы импеданса обрабатывались при помощи программного обеспечения ZView. Для обработки использовали схемы с одним, двумя и тремя элементами постоянной фазы, соединенными параллельно с сопротивлением.

Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли при фиксированных температурах 770, 820 и 880 $^\circ\text{C}$. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе ZrO_2 (Y_2O_3).

Сумму ионных чисел переноса композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ измеряли методом ЭДС, основанном на использовании концентрацион-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные по методу Ритвелда

Образец		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
Al_2O_3		7.8956(6), 7.9167(8)	7.9467(0)	11.6601(3)
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$		7.8780(3)	11.8391(8)	11.7180(0)
Смесь $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ до отжига	$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	7.8545(4)	11.8226(1)	11.7179(9)
	Al_2O_3	7.9340(0)	7.9559(9)	11.7110(0)
Смесь $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига	$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	7.8549(5)	11.8259(6)	11.7229(6)
	Al_2O_3	7.9340(1)	7.9560(1)	11.7110(0)
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ Card PDF № 15-0428		7.890	11.830	11.650
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Card PDF № 46-1215		7.934	7.956	11.711
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Card PDF № 29-0063		7.924	—	—

ных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов омывали кислородом ($P_{\text{O}_2}'' = 1$ атм), а другой воздухом ($P_{\text{O}_2}' = 0.21$ атм) с помощью микрокомпрессора при постоянной скорости подачи газов. Расчет суммы ионных чисел переноса проводили по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E = \frac{RT}{4F} \sum t_{\text{ион}} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'}, \quad (2)$$

где R — молярная газовая постоянная, T — температура в кельвинах, F — постоянная Фарадея, $\sum t_{\text{ион}}$ — сумма ионных чисел переноса, P_{O_2}'' — парциальное давление кислорода, равное 1 атм, P_{O_2}' — парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

Морфологию композитов и их элементный состав исследовали методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (УЦКП УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE). Морфологию нанодисперсного порошка оксида алюминия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEOL JEM2100.

Средний размер частиц оксида алюминия, отожженного при 1000°C в течение 10 ч, определяли на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе лежит метод лазерного светорассеяния. Для исследования образец помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при

помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости произведен расчет распределения частиц по радиусам.

Синхронные термические анализы ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Для проведения исследований порошок, содержащий по 50 об. % $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 , нагревали до 1000°C .

Математическую обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения Origin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты рентгенофазового анализа

Результаты РФА вольфрамата лантана, оксида алюминия, смеси $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ до и после отжига (при 1000°C в течение 10 ч) представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Вольфрамат лантана имеет моноклинную структуру (структурный тип $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$), в которой тетраэдры WO_4 связаны кислородными вершинами с додекаэдрами LaO_8 . Из представленной рентгенограммы (рис. 1б) видно, что синтезированный вольфрамат лантана не содержит каких-либо примесных фаз. Параметры элементарной ячейки $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, определенные методом Ритвелда в рамках структуры вольфрамата европия с пространственной группой $C2/c$, имеют удовлетворительную сходимость со значениями, приведенными в литературе (табл. 2), что также

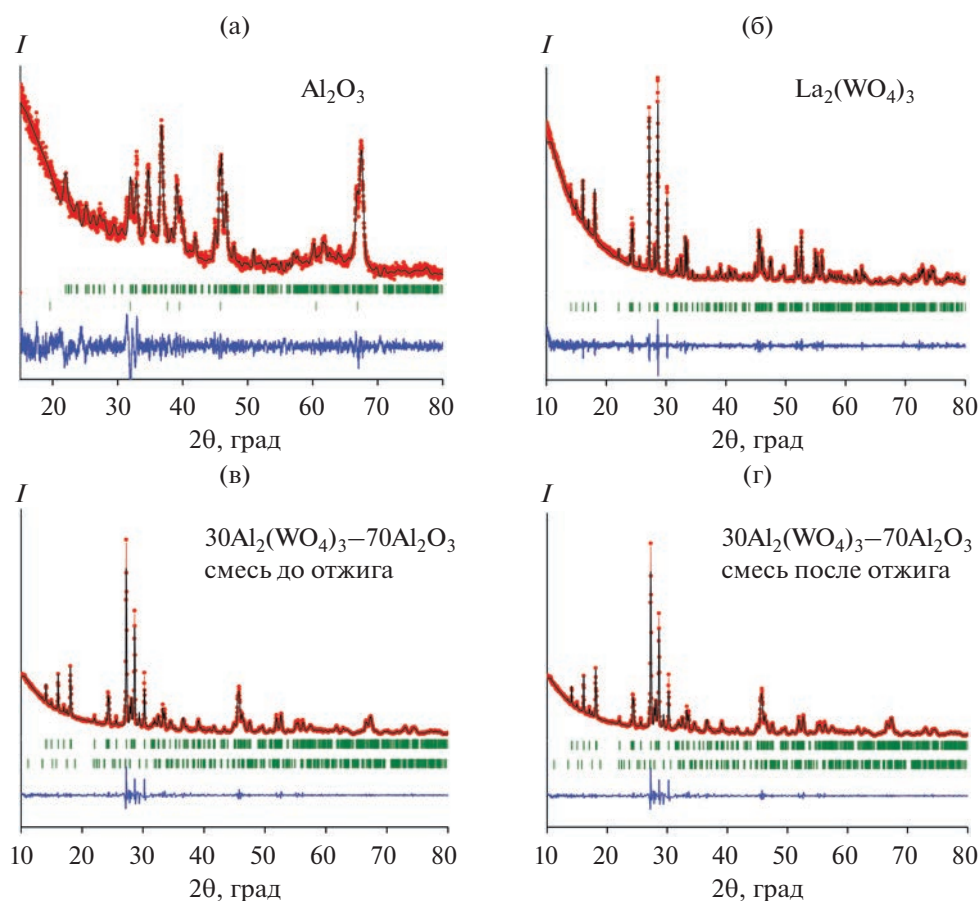


Рис. 1. Рентгенограммы, обработанные по методу Ритвелда: точки — экспериментальные данные; вертикальные штрихи — угловые положения рефлексов; верхняя линия — расчетный профиль; нижняя линия — разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем.

подтверждает однофазность синтезированного $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$.

Для исследования фазового состава композитов провели РФА: 1) исходного нанодисперсного оксида алюминия, 2) неотожженной смеси $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.70\text{Al}_2\text{O}_3$, рис. 1в, 3) смеси $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.70\text{Al}_2\text{O}_3$, отожженной при 1000°C в течение 10 ч, рис. 1г. Согласно литературным данным [23–27], при температуре $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) переходит в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, который при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура фазовых переходов зависит от химической и термической предыстории $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Поэтому важно было понять, в виде каких фаз оксид алюминия находится в композитах, и убедиться в отсутствии его взаимодействия с вольфрамом лантана.

Исходный оксид алюминия, полученный методом электровзрыва, содержит $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рис. 1а. На рентгенограмме смеси $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.70\text{Al}_2\text{O}_3$ все основные рефлексы принадлежат $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$; интенсивность рефлексов оксида

алюминия пренебрежимо мала по сравнению с рефлексами вольфрамата лантана, что связано с высокодисперсностью и низкой отражательной способностью Al_2O_3 по сравнению с $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. Кроме того, большинство рефлексов $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ совпадают с рефлексами $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, а различия в рентгенограммах $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ весьма невелики. Поэтому установить фазовый состав оксида алюминия из рентгенограммы смеси не представляется возможным. Поскольку рентгенограмма нанодисперсного оксида алюминия (рис. 1а) показывает, что основной фазой в нем является $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, то эта же фаза присутствует и в неотожженной смеси $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.70\text{Al}_2\text{O}_3$. Сравнение рентгенограмм неотожженной и отожженной смесей $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.70\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1в, 1г, табл. 2) показывает, что они практически идентичны. Это позволяет утверждать, что композит не содержит никаких дополнительных фаз, кроме вольфрамата лантана и оксида алюминия, т.е. химического взаимодействия между компонентами композита не происходит.

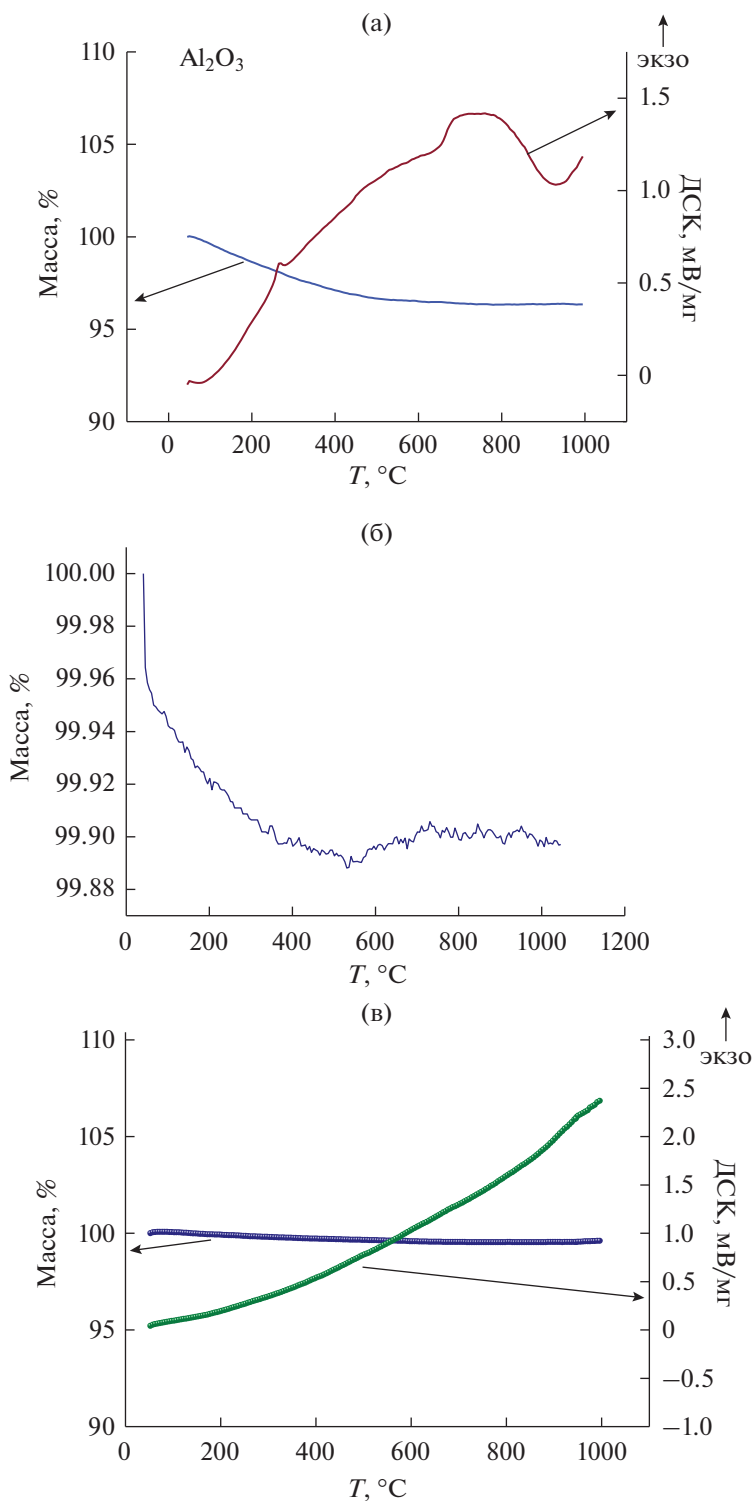


Рис. 2. Результаты ТГ-ДСК: (а) Al_2O_3 , (б) $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, (в) смесь 0.5 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ -0.5 Al_2O_3 .

Результаты ТГ-ДСК

Данные ТГ-ДСК для исходных оксида алюминия, вольфрамата лантана и смеси, содержащей по 50 об. % $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 , представлены на рис. 2а–2в.

Нанопорошок оксида алюминия, использованный в работе, является довольно гигроскопичным, и до температуры 400°C теряет воду, уменьшаясь по массе приблизительно на 3.5% (рис. 2а), что согласуется с литературными дан-

ными о гигроскопичности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26, 28]. При температуре выше 700°C наблюдаются тепловые эффекты, связанные с переходом оксида алюминия в более стабильные фазы (возможно, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [23–27].

Потеря массы $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ при нагревании до 1000°C составляет приблизительно 0.1% (рис. 2б), что лежит в пределах ошибки прибора, т.е. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ не гигроскопичен.

Потеря массы смеси, содержащей по 50 об. % $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 , составляет 0.29% и происходит до 400°C (рис. 2в). Очевидно, это связано с удалением воды, адсорбированной оксидом алюминия. Тепловых эффектов для смеси $0.5\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ до температуры 1000°C не зафиксировано (рис. 2в), хотя на термограмме оксида алюминия они имеются. Отсутствие тепловых эффектов на термограмме смеси можно, вероятно, объяснить стабилизацией наночастиц $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в композите. Из литературы известно, что активные модификации Al_2O_3 можно стабилизировать введением небольшого количества некоторых оксидов и сместить переход в неактивные фазы в область более высоких температур [29]. Одним из лучших стабилизаторов, замедляющих переход “активного” $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в “неактивные” $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, является La_2O_3 , который на межфазной границе $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{La}_2\text{O}_3$ образует тонкую поверхностную пленку LaAlO_3 , защищающую нижележащие слои оксида алюминия от трансформации [29]. Возможно, в исследуемом композите на межфазной границе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает поверхностное взаимодействие с образованием LaAlO_3 , стабилизирующим $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Отсутствие тепловых эффектов при нагревании смеси $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 , наряду с данными РФА, свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследование морфологии и элементного состава композитов и их компонентов методами СЭМ-ЭДА и ПЭМ

Результаты ПЭМ для нанопорошка Al_2O_3 , а также СЭМ-ЭДА для $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и композита, содержащего 10 об. % Al_2O_3 , представлены на рис. 3а–3в. ЭДА для сколов брикетов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (б) и композита $0.90\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.10\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

Размер зерен оксида алюминия в исходном нанопорошке варьируется от 5 до 70 нм (рис. 3а), тогда как в образце композита он существенно больше, порядка сотен нм, рис. 3в, в результате процесса рекристаллизации при спекании композита. Так как его точное значение определить

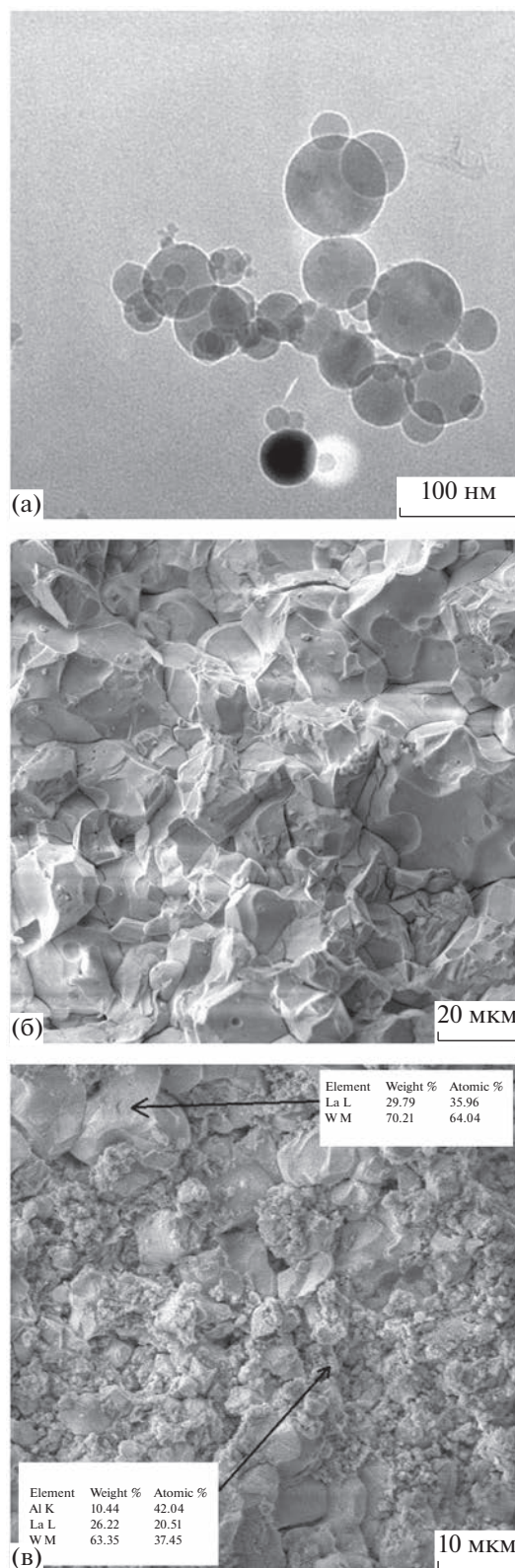


Рис. 3. ПЭМ-изображение нанопорошка Al_2O_3 (а); СЭМ-изображения и данные ЭДА для сколов брикетов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (б) и композита $0.90\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.10\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

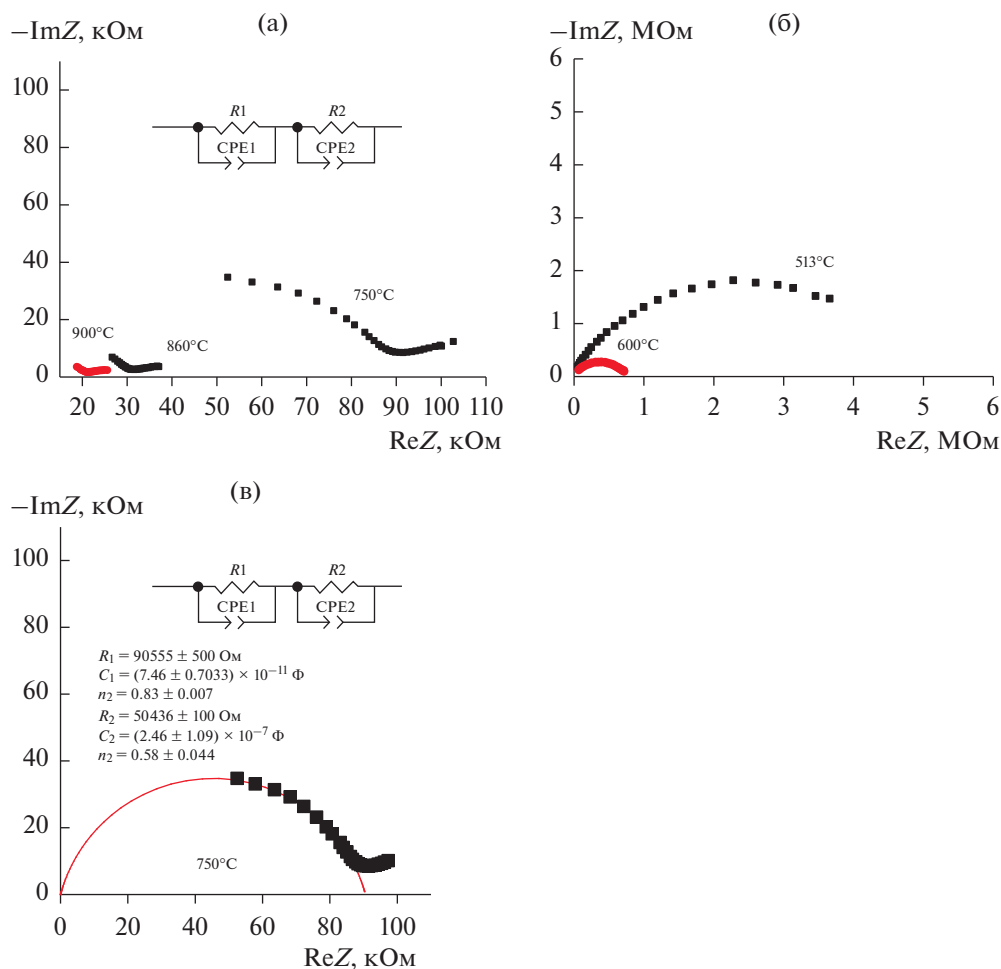


Рис. 4. Годографы импеданса композита $0.90La_2(WO_4)_3-0.10Al_2O_3$ при разных температурах.

из микрофотографий композитов не удалось ввиду недостаточного увеличения, провели исследование дисперсности оксида алюминия, отожженного при 1000°C в течение 10 ч (т.е., в тех же условиях, в которых спекали композиты) методом лазерного светорассеяния. Согласно данным этого метода, средний размер частиц оксида алюминия составляет 200 нм. Зерна $La_2(WO_4)_3$ в образце чистого вольфрамата лантана (рис. 3б) и композита (рис. 3в) практически не отличаются по размеру, который варьируется в пределах 5–15 мкм. Энергодисперсионный анализ показал присутствие всех составляющих элементов (La, W, and Al) в композите (рис. 3в). На поверхности крупных зерен зафиксированы только La и W (таблица на рис. 3в), что позволяет идентифицировать их как вольфрамат лантана. В месте скопления мелких зерен оксида алюминия зафиксированы все три элемента La, W и Al (таблица на рис. 3в). Наличие La и W связано с рассеянием электронного пучка, “захватывающим” области вольфрамата лантана, прилегающие к зернам Al_2O_3 .

Электропроводность и числа переноса композитов $(1 - \phi)La_2(WO_4)_3-\phi Al_2O_3$

Типичные годографы импеданса для композитов и эквивалентная схема с двумя элементами постоянной фазы, соединенными параллельно с сопротивлением, представлены на рис. 4.

В ходе обработки данных было обнаружено, что разделение объемной и зернограницной проводимости не представляется возможным. Для первой полуокружности, выходящей из нуля координат, рассчитанная величина емкости характеризуется значениями $C \sim 10^{-10} \Phi$, что позволяет отнести ее к сумме объемных и зернограницных свойств электролита. При температурах выше 700°C появляется полуокружность, отвечающая за электродную поляризацию (емкость $C \sim 10^{-7} \Phi$ характерна для электродных процессов).

Температурные зависимости электропроводности композитов в аррениусовских координатах представлены на рис. 5.

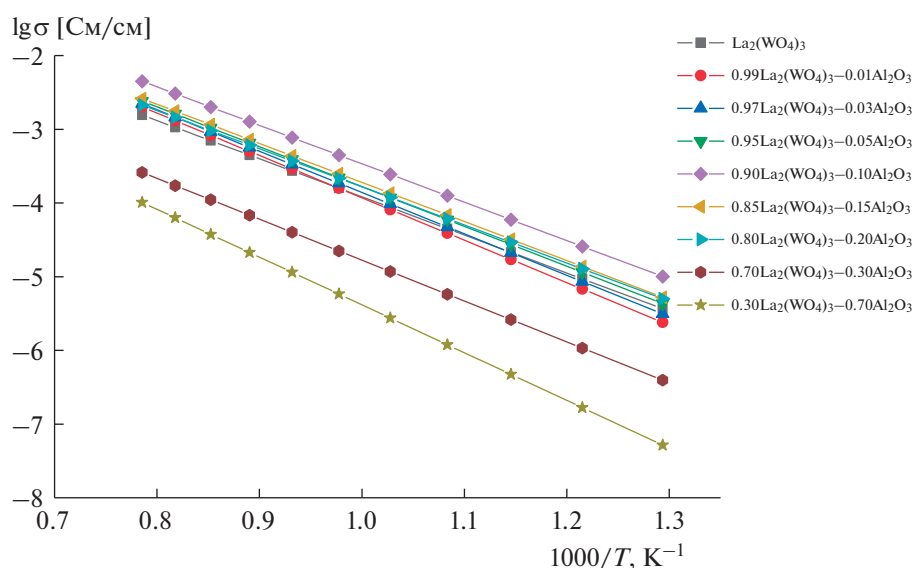


Рис. 5. Политермы проводимости композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным объемным содержанием оксида алюминия.

Зависимости электропроводности от температуры для композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ и вольфрамата лантана $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3)$$

Энергия активации проводимости композитов, содержащих до 30 об. % оксида алюминия, близка по значению к E_a проводимости матрицы композита — $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и составляет приблизительно 1.1 эВ. Для композитов с большим содержанием Al_2O_3 значение энергии активации несколько выше: 1.3–1.7 эВ.

Ранее в работе [12] было установлено, что $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ является кислородно-ионным проводником. Соответственно, можно предположить, что и композиты на его основе с добавкой высокодисперсного изолятора Al_2O_3 также будут обладать кислородной проводимостью. Для проверки этого суждения была исследована зависимость электропроводности композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ от парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 6).

Как видно из рис. 6, проводимость композита $0.85\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ не зависит от P_{O_2} , что указывает на ее ионный характер.

Ионный характер проводимости композитов подтвержден также измерением суммы ионных чисел переноса методом ЭДС. Температурная зависимость $\Sigma t_{\text{ион}}$ композита, содержащего 15 об. % Al_2O_3 , представлена на рис. 7.

Сумма ионных чисел переноса композита $0.85\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости температуры варьируется в пределах 0.75–0.90, что свидетельствует о преимущественно ионном характере проводимости. Поскольку матрица композитов ($\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$) является кислородно-ионным проводником [12], можно предположить, что и в композитах на ее основе ионный перенос также осуществляется ионами кислорода.

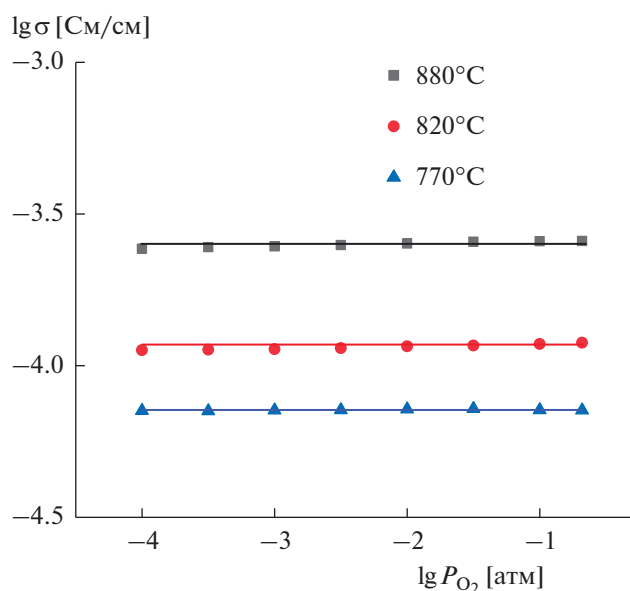


Рис. 6. Зависимость проводимости композита $0.85\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ от давления кислорода в газовой фазе при разных температурах.

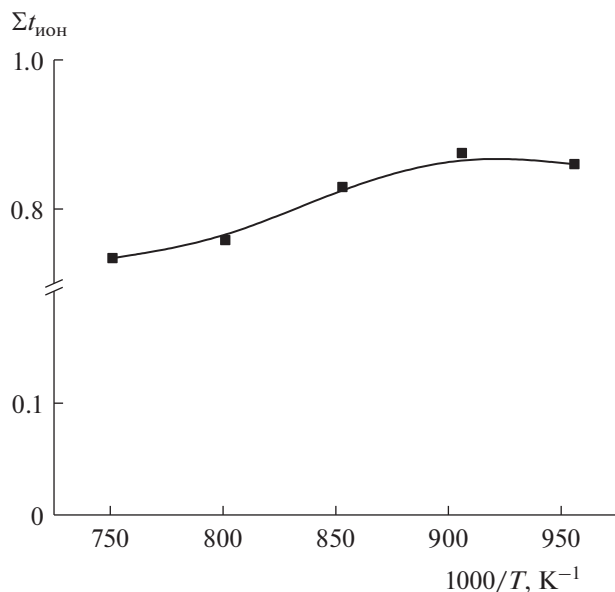


Рис. 7. Температурная зависимость суммы ионных чисел переноса композита $0.85\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ (метод ЭДС).

Концентрационная зависимость проводимости композитов при разных температурах представлена на рис. 8.

Концентрационную зависимость проводимости композитов можно разделить на два участка с $\varphi < 0.1$ и $\varphi > 0.1$. Для участка $\varphi < 0.1$ с увеличением содержания дисперсной добавки проводимость композитов растет, достигая при $\varphi = 0.1$ максимального значения. При 1000°C $\sigma = 7 \times 10^{-3}$ См/см, что в 7 раз выше проводимости $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ при данной температуре. Далее при $\varphi > 0.1$ проводимость композитов падает с ростом объемной доли Al_2O_3 .

Подобный “куполообразный” вид концентрационной зависимости проводимости характерен для композитов “проводник–изолятор” [13–18, 20–21] и объясняется в рамках перколяционной модели. Процессы, происходящие на межфазной границе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Al}_2\text{O}_3$, и ее строение пока не исследованы. Однако, к настоящему моменту определенно установлено, что более высокая ионная проводимость композитов по сравнению с его компонентами связана с межфазными границами [13–18, 22] толщиной $0.01-0.1L_A$ (где L_A – размер дисперсных частиц), которые можно рассматривать как тонкую высокопроводящую пленку. При увеличении содержания дисперсной добавки в композите последовательно увеличивается площадь межфазных границ, что приводит к увеличению проводимости (при $\varphi < 0.1$). При определенной концентрации ($\varphi = \varphi_{\text{max}} = 0.1$) пленка проводящих границ становится сплошной и образуется связно-дисперсная система, об-

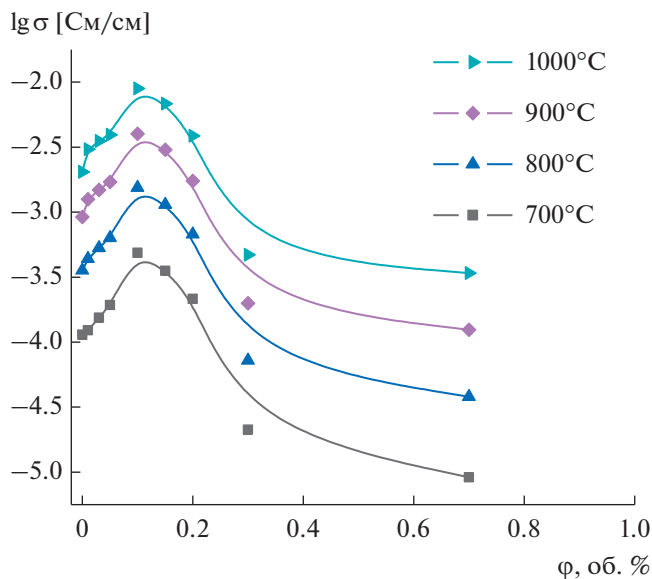


Рис. 8. Зависимость электропроводности композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ от объемной доли Al_2O_3 при различных температурах.

ладающая наивысшей проводимостью. Таким образом, композит, содержащий 10 об. % Al_2O_3 , имеет максимальное значение электропроводности. Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 в композите ($\varphi > \varphi_{\text{max}}$ или $\varphi > 0.1$) приводит к тому, что изолятор оксид алюминия создает блокирующие слои, нарушающие сплошность высокопроводящих границ $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Al}_2\text{O}_3$, вследствие чего проводимость композита уменьшается.

В работе была рассчитана концентрационная зависимость проводимости композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием уравнения смешения [13, 30, 31]

$$\sigma^{\alpha(\varphi)} = (1 - \varphi - \varphi_s) \sigma_b^{\alpha(\varphi)} + \varphi_s \sigma_s^{\alpha(\varphi)} + \varphi \sigma_a^{\alpha(\varphi)}, \quad (4)$$

где σ – проводимость композита, σ_b – объемная проводимость ионного проводника ($\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$); σ_s – проводимость пограничного слоя $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Al}_2\text{O}_3$; σ_a – объемная проводимость дисперсной добавки (Al_2O_3); φ – объемная доля Al_2O_3 ; φ_s – объемная доля пограничного слоя. В рамках блочно-слоевой модели [13, 30, 31] концентрация межфазных областей в композите определяется уравнением

$$\varphi_s = \left(\frac{2\beta\lambda}{L_A} \right) \varphi(1 - \varphi), \quad (5)$$

где β – геометрический фактор ($\beta = 3$ для кубических или сферических частиц); λ – толщина пограничного слоя; L_A – размер частиц дисперсной добавки (Al_2O_3).

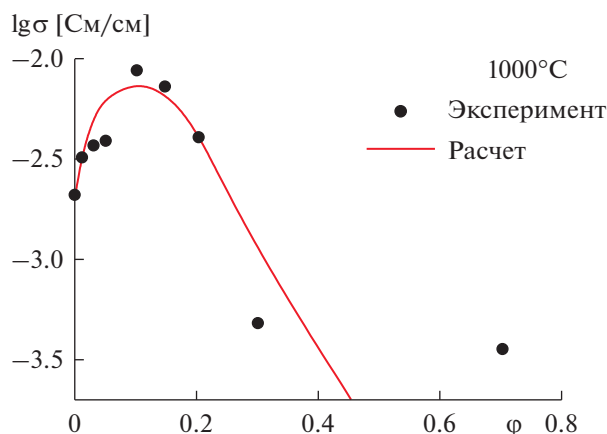


Рис. 9. Результаты расчета электропроводности композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ по уравнению (4) в сопоставлении с экспериментальными данными при температуре 1000°C.

Параметр $\alpha(\varphi)$ учитывает изменение морфологии композита с ростом содержания дисперсной добавки в соответствии с уравнением

$$\alpha(\varphi) = (1 - \varphi)\alpha_1 + \varphi\alpha_2, \quad (6)$$

где параметры α_1 , α_2 определяются морфологией композита при $\varphi \rightarrow 0$ и $\varphi \rightarrow 1$. Общее правило смешения (уравнение (4)) с параметром α , заданным уравнением (6), обеспечивает удовлетворительное описание поведения систем перколяционного типа [13, 22, 30, 31] в случае близкого размера частиц компонентов композита. Если размер частиц компонентов существенно различается, как в данном случае, то расчет с использованием уравнений (4)–(5) можно применять только в области небольших концентраций дисперсной добавки, до $\varphi = 0.3$, так как в этой области вероятность контакта между частицами $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 больше или равна вероятности контакта между частицами Al_2O_3 . Поэтому при расчете принимали во внимание ограниченность модели величиной $\varphi < 0.3$; экспериментальную точку $\varphi = 0.7$ не использовали для рассмотрения.

Для расчета по уравнению (4) были использованы следующие параметры: $\alpha_1 = 0.7$; $\alpha_2 = 2$; $\sigma_b = 2.0 \times 10^{-3}$ См/см ($\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$); $\sigma_a = 1 \times 10^{-5}$ См/см (Al_2O_3); $\sigma_s = 5 \times 10^{-1}$ См/см; $L_A = 20$ нм; $\lambda = 2$ нм.

На рис. 9 приведена расчетная кривая в сравнении с экспериментальными результатами.

На рисунке видно удовлетворительное соответствие расчетной кривой экспериментальным точкам в области низких концентраций дисперсной добавки. В области высоких концентраций (после максимума) наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными значениями электропроводности, которое может

быть связано с полидисперсностью композита в отличие от модельной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ обнаружен композитный эффект: гетерогенное допирование вольфрамата лантана нанодисперсным оксидом алюминия приводит к росту проводимости в 7 раз. Этот эффект можно объяснить образованием высокопроводящей поверхностной пленки на межфазной границе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Al}_2\text{O}_3$. Куполообразная форма зависимости проводимости композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ от объемной доли Al_2O_3 интерпретирована в рамках теории перколяции. Расчет проводимости композитов по уравнению смешения показал удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями в области низких концентраций дисперсной добавки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность старшим научным сотрудникам Института электрофизики УрО РАН А.И. Медведеву и А.М. Мурзакаеву за РФА и ПЭМ-исследования нанодисперсного оксида алюминия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
2. Medvedev, D., Lyagaeva, J., Gorbova, E., Demin, A., 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. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.00>
3. Gómez, S. and Hotza, D., Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 61, p.155. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.005>

4. 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, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1700132. <https://doi.org/10.1002/adma.201700132>
5. Da Silva, F. and De Souza, T., Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42(41), p. 26020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>
6. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.054>
7. Zhou, Y. and Yan, B., $\text{Re}_2(\text{MO}_4)_3$: Ln^{3+} (RE = Y, La, Gd, Lu; M = W, Mo; Ln = Eu, Sm, Dy) microcrystals: controlled synthesis, microstructure and tunable luminescence, *CrystEngComm.*, 2013, vol. 15(28), p. 5694. <https://doi.org/10.1039/c3ce40495a>
8. Kaczmarek, A.M. and Van Deun, R., Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42(23), p. 8835. <https://doi.org/10.1039/c3cs60166h>
9. Guzik, M., Tomaszewicz, E., Guyot, Y., Legendziewicz, J., and Boulon, G., Structural and spectroscopic characterizations of new $\text{Cd}_{1-3x}\text{Nd}_{2x-x}\text{MoO}_4$ scheelite-type molybdates with vacancies as potential optical materials, *J. Mater. Chem. C*, 2015, vol. 3(16), p. 4057. <https://doi.org/10.1039/c4tc02963a>
10. Liu, J., Kaczmarek, A.M., and Van Deun, R., Advances in tailoring luminescent rare-earth mixed inorganic materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, vol. 47, p. 7225. <https://doi.org/10.1039/c7cs00893g>
11. Ke, J., Adnan Younis, M., Kong, Y., Zhou, H., Liu, J., Lei, L., and Hou, Y., Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: A Review. *Nano-Micro Letters*, 2018, vol. 10(4). <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0222-4>
12. Pestereva, N., Guseva, A., Vyatkin, I., and Lopatin, D., Electrotransport in tungstates $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln = La, Sm, Eu, Gd), *Solid State Ionics*, 2017, vol. 301, p. 72. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.009>
13. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes (in Russian), Novosibirsk: ISSC SB RAS Publ., 2008. 258 p.]
14. Knauth, P., Ionic Conductor Composites: Theory and Materials, *J. Electroceramics*, 2000, vol. 5(2), p. 111. <https://doi.org/10.1023/a:1009906101421>
15. Yaroslavtsev, A., Composite materials with ionic conductivity: from inorganic composites to hybrid membranes, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78, p. 1013. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n11ABEH004066>
16. Alekseev, D., Mateyshina, Y., and Uvarov, N., Effect of nanodiamond additives on the ionic conductivity of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ organic salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58(7), p. 594. <https://doi.org/10.1134/S1023193522070035>
17. Ulihin, A. and Uvarov, N., Ionic Conductivity of composite solid electrolytes $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57(10), p. 1015. <https://doi.org/10.1134/S1023193521080140>
18. Alekseev, D., Mateyshina, Y., and Uvarov, N., Transport properties of LiClO_4 –nanodiamond composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57(10), p. 1037. <https://doi.org/10.1134/S1023193521100037>
19. Евдокимов, А.А., Ефремов, В.А., Трунов, В.К. *Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы*, М.: Наука, 1991. С. 51–58.
20. Guseva, A., Pestereva, N., Otcheskikh, D., and Kuznetsov, D., Electrical properties of $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$ composites, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 364, p. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>
21. Pestereva, N., Guseva, A., Kuznetsov, D., Selezneva, N., and Korona, D., Effect of silicon, vanadium, and tungsten oxide additives on the electrical properties of composites based on CaWO_4 , *Russ. J. Phys. Chem., A*, 2020, vol. 94(12), p. 2482. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120213>
22. Guseva, A., Pestereva, N., and Uvarov, N., New oxygen ion conducting composite solid electrolytes $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$, *Solid State Ionics*, 2023, vol. 394, p. 116196. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116196>
23. Lippens, B.C. and Steggerda, J.J., *Physical and Chemical Aspects of adsorbents and catalysts* / B.G. Linsen, London: Acad press, 1970, no. 4, p. 190–232.
24. Trimm, D.I. and Stanislaus, A., The control of pore size in alumina catalyst: A review, *Appl. Catal.*, 1986, vol. 21, no. 2, p. 215.
25. Stumpf, H.C., Allen, R.R., Newsome, J.W., and Tucker, C.M., Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, vol. 45, no. 4, p. 819.
26. Wilson, S.J., The dehydration of boehmite, $\gamma\text{-AlOOH}$, to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *J. Solid State Chem.*, 1979, vol. 30, no. 2, p. 247.
27. Ono, T., Ohguchi, Y., and Togari, O., *Preparation of Catalysts III* // Edit, G. Poncelet, P. Grange, P. Jacobs. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers, 1983, p. 631.
28. Козерожец, И.В., Панасюк, Г.П., Семенов, Е.А., Данчевская, М.Н., Азарова, Л.А., Симоненко, Н.П. Исследование превращений наноразмерного порошка бемита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке. *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 4. С. 549. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040091>
29. Шкрабина, Р.А., Корябкина, Н.А., Ушаков, В.А. Лаусберг, М., Мороз, Э.М., Исмаилов, З.Р. Термостабильность системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. *Кинетика и катализ*. 1996. Т. 37. С. 116.
30. Uvarov, N., Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 367. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
31. Uvarov, N., Estimation of composites conductivity using a general mixing rule, *Solid State Ionics*, 2000, vols. 136–137, p. 1267. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00585-3)