

Том 60, Номер 9

ISSN 0424-8570  
Сентябрь 2024

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА  
— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 60, номер 9, 2024

---

---

Электрокатализаторы на основе платинированного диоксида титана, допированного рутением, для потенциометрических сенсоров водорода и монооксида углерода

*А. А. Бельмесов, Л. В. Шмыглева, Н. В. Романова, М. З. Галин, А. В. Левченко* 591

Электрохимический синтез композита малослойных графеновых структур и наночастиц сплава PdNi и его электрокаталитическая активность в реакции окисления метанола

*В. К. Кочергин, Н. С. Комарова, А. С. Коткин, И. И. Ходос, Р. А. Манжос, А. Г. Кривенко* 605

Единичная ячейка водородно-ванадиевого проточного источника тока с высокой удельной мощностью разряда

*О. И. Истакова, Д. В. Конев, Д. О. Толстель, Е. А. Рубан, М. С. Красикова, М. А. Воротынец* 611

Влияние ПАВ на функционирование штамма *Micrococcus luteus* 1-и в биотопливных элементах

*Д. И. Стол, И. А. Топчий, Г. О. Жданова, П. С. Сташкевич, К. А. Храмцова, Ю. Ю. Петрова, Р. В. Лепикаш, А. Б. Купчинский* 627

Сравнение характеристик тонкопленочных аккумуляторов с композитным анодом Si@O@Al и металлическим литием, сформированным *in situ* методом

*С. В. Курбатов, Л. А. Мазалецкий, А. А. Мироненко, В. В. Наумов, А. С. Рудый, А. М. Скундин, Д. Э. Пухов, М. А. Смирнова* 636

---

---

# CONTENTS

---

---

**Vol. 60, No. 9, 2024**

---

---

Electrocatalysts Based on Platinized Titanium Dioxide Doped with Ruthenium for Hydrogen and Carbon Monoxide Potentiometric Sensors <i>A. A. Belmesov, L. V. Shmygleva, N. V. Romanova, M. Z. Galin, A. V. Levchenko</i>	591
Electrochemical Synthesis of a Composite of Few-Layer Graphene Structures with Pdni Alloy Nanoparticles and its Electrocatalytic Activity in the Oxidation of Methanol <i>V. K. Kochergin, N. S. Komarova, A. S. Kotkin, I. I. Khodos, R. A. Manzhos, A. G. Krivenko</i>	605
Single Cell Hydrogen-Vanadium Flow Battery Of High Specific Discharge Power <i>O. I. Istakova, D. V. Konev, D. O. Tolstel, E. A. Ruban, M. S. Krasikova, M. A. Vorotyntsev</i>	611
Influence Of Surfactants On The Functioning Of Micrococcus Luteus 1-I Strain In Biofuel Cells <i>D. I. Stom, I. A. Topchiy, G. O. Zhdanova, P. S. Stashkevich, K. A. Khramtsova, Yu. Yu. Petrova, R. V. Lepikash, A. B. Kupchinsky</i>	627
Comparison Of Electrochemical Characteristics Of Thin-Film Batteries With A Composite Anode Si@O@Al and Lithium Metal Formed by <i>in situ</i> Method <i>S. V. Kurbatov, L. A. Mazaletsky, A. A. Mironenko, V. V. Naumov, A. S. Rudy, A. M. Skundin, D. E. Pukhov, M. A. Smirnova</i>	636

---

---

УДК 541.6+544.1+544.6

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО РУТЕНИЕМ, ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2024 г. А. А. Бельмесов<sup>а, \*</sup>, Л. В. Шмыглева<sup>а</sup>, Н. В. Романова<sup>а</sup>, М. З. Галин<sup>а</sup>, А. В. Левченко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

В работе исследовались электрокатализаторы на основе платинированных оксидов  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  с разным содержанием рутения для применения в качестве рабочего электрода твердотельных потенциометрических сенсоров на  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Увеличение содержания рутения не влияет на размер частиц платины, но снижает ее содержание в металлическом состоянии. В работе представлены данные рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов и сканирующей электронной микроскопии. Полученные электрокатализаторы исследовались в качестве материала рабочего электрода в сенсорах водорода и монооксида углерода с концентрациями в потоке воздуха от 1 до 50 000 ppm. На характеристики сенсоров влияют состав оксидного носителя и его структура. Для практического применения рекомендованы электрокатализаторы со структурой рутила, содержание рутения определяется анализируемым диапазоном концентраций  $\text{CO}$ .

**Ключевые слова:** потенциометрические газовые сенсоры, водородные сенсоры,  $\text{CO}$ -сенсоры, платинированный оксид титана, электрокатализаторы, оксидные носители

DOI: 10.31857/S0424857024090018, EDN: OIILFE

## ELECTROCATALYSTS BASED ON PLATINIZED TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH RUTHENIUM FOR HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE POTENTIOMETRIC SENSORS

A. A. Belmesov<sup>а, \*</sup>, L. V. Shmygleva<sup>а</sup>, N. V. Romanova<sup>а</sup>, M. Z. Galin<sup>а</sup>, A. V. Levchenko<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

\*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Received November 22, 2023; revised March 15, 2024; accepted March 19, 2024

In this work, electrocatalysts based on platinized  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  oxides with different ruthenium contents were studied for usage as a working electrode for solid-state potentiometric sensors for  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ . Increasing the ruthenium content does not affect the particle size of platinum, but reduces its content in the metallic state. The work presents data from X-ray phase and X-ray fluorescence analyzes and scanning electron microscopy. The resulting electrocatalysts were studied as working electrode materials in hydrogen and carbon monoxide sensors with concentrations in the air flow from 1 to 50 000 ppm. The characteristics of the sensors are affected by the composition of the oxide carrier and its structure. For practical usage, the electrocatalysts with a rutile structure are recommended; the ruthenium content is determined by the analyzed range of  $\text{CO}$  concentrations.

**Keywords:** potentiometric gas sensors, hydrogen sensors,  $\text{CO}$  sensors, platinized titanium oxide, electrocatalysts, oxide carriers

## ВВЕДЕНИЕ

Переход к возобновляемым источникам энергии является актуальной задачей во всем мире [1]. Для решения этой задачи необходима разработка эффективных материалов и технологий для разработки различных электрохимических устройств (в том числе водородно-воздушных топливных элементов), а также получения и хранения водорода, основными методами производства которого являются электролиз воды и риформинг органических соединений [2]. Побочным продуктом при производстве водорода может быть монооксид углерода, наличие которого сильно снижает мощностные характеристики низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов (один из основных видов мобильных источников энергии в водородной энергетике) и искажает сигнал водородных сенсоров [3]. Принцип работы этих устройств основан на протекании электрохимических реакций с участием водорода и кислорода, для которых благородные металлы являются катализаторами, и платина, в частности, наиболее эффективна среди них [4–9]. Однако использование платины в чистом виде оказывает негативное влияние на характеристики электрохимических устройств в силу того, что платина отравляется даже следовыми количествами монооксида углерода из-за очень низкой скорости окисления монооксида углерода на платине при комнатной температуре. Поэтому в качестве требований для материала рабочего электрода таких сенсоров можно выделить следующие: высокие величины каталитической активности в реакциях электроокисления водорода и/или монооксида углерода и электронной проводимости, стабильность в условиях работы сенсора, устойчивость к полному отравлению монооксидом углерода при рабочей температуре сенсора.

Использование оксидных носителей облегчает электроокисление монооксида углерода на платине за счет уменьшения потенциала окисления при комнатной температуре [3, 4, 10–14] и повышает устойчивость к высоким перенапряжениям в кислых средах, где ускоряется коррозия углеродных материалов [15]. Среди платинированных оксидов различной природы (например,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) диоксид титана привлекает к себе внимание из-за возможности его практического использования в качестве материала рабочего электрода в потенциометрических сенсорах на водород и монооксид углерода

[4, 16, 17]. Введение в оксидный носитель легирующих добавок в виде металлов другой группы позволяет улучшать электрофизические свойства получаемых материалов. Среди легирующих металлов для  $\text{TiO}_2$  (Ru [3, 17–19], Fe [20, 21], Nb [19], Bi [22]) наличие рутения позволяет получать материал рабочего электрода для потенциометрических сенсоров, обратимо реагирующих на монооксид углерода при комнатной температуре [16, 17]. Отметим, что использование золота вместо платины менее перспективно, так как такие сенсоры имеют меньший отклик [4]. Помимо состава рабочего электрода потенциометрических сенсоров на их свойства влияет и кристаллическая структура носителя платины. Так, в работе [3] показано, что потенциал начала окисления монооксида углерода на платине, нанесенной на  $\text{TiO}_2$  (в том числе и допированный Ru) со структурой рутила ниже по сравнению со структурой анатаза: для допированных образцов снижение потенциала достигает ~200 мВ. Остается неясным, как допирование рутением влияет на структуру платинированных  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$ , размер частиц платины и ее электронное состояние, а также на свойства твердотельных потенциометрических сенсоров на водород и монооксид углерода в широком диапазоне концентраций, что и стало целью данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материал рабочего электрода*

Синтез оксидных носителей  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  с содержанием диоксида рутения  $x = 1\text{--}12$  мас. % осуществляли путем осаждения из 1 мас.% спиртового раствора  $\text{TiBu}_4$  (Acros Organics 99%) и 1 мас. %  $\text{RuCl}_3$  (х.ч.) 3 М водным раствором азотной кислоты (х.ч.), соотношение  $\text{TiBu}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1.5$  [18], синтез проводили при 25°C. Полученный гель оставляли созревать при комнатной температуре в течение недели, остаток растворителя удаляли фильтрованием. Полученный осадок промывали и отжигали при 300°C в течение 2 ч в воздушной атмосфере, затем при 800°C в водороде в течение 2 ч со скоростью нагрева 1°C/мин. Повышение температуры отжига  $\text{TiO}_2$  позволяет получить структуру рутила [3, 23, 24], а водородная атмосфера, по результатам квантово-химического моделирования [24], помогает увеличить проводимость и усиливает связывание платины с восстановленной поверхностью диоксида титана.

Осаждение платины на оксидный носитель производили полиольным методом путем

восстановления  $H_2PtCl_6$  (ч.) этиленгликолем (Sigma Aldrich), который выступал в роли растворителя и восстановителя [25]. Суспензию оксидного носителя в растворителе (1 мас. %) получали при помощи диспергатора Ultra Turrax в течение 10 мин при скорости 15 000 об/мин, затем в ультразвуковой ванне в течение одного часа.  $H_2PtCl_6$  добавляли в суспензию в виде 10 мас. % раствора в этиленгликоле при перемешивании. Синтез проводили при 140°C в течение 20 мин. Осадок центрифугировали с многократной промывкой тридистиллированной водой и сушили 4 ч при 60°C. Полученные электрокатализаторы на основе платинированного  $TiO_2(Ru)$  с разным содержанием рутения  $Ru_x$  (где  $x$  – массовое содержание диоксида рутения в носителе платины, в %;  $Ru_0$  соответствует недопированному платинированному оксиду  $Pt/TiO_2$ ) хранили при комнатной температуре и влажности для дальнейших исследований. Диапазон содержания диоксида рутения  $x$  выбран на основе данных фазовой диаграммы системы  $TiO_2 - RuO_2$  [26]: в данной области образуются однофазные твердые растворы на основе  $TiO_2$ .

*Характеризация исследуемых электрокатализаторов*

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре АДП-2-01 ( $Cu K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) с использованием программы для автоматизации процессов получения, обработки и анализа данных X-RAY, разработанной для рентгеновских дифрактометров серии ДРОН. Для определения фазового состава съемку проводили в интервале углов  $2\theta = 20-80^\circ$  (шаг перемещения блока детектирования – 0.05, время накопления – 2 с). Образец для съемки

готовили путем смачивания вазелиновым маслом и запрессовывания в кварцевую кювету с помощью скальпеля. Расчет параметров кристаллической решетки и области когерентного рассеяния (ОКР) проводили с использованием программного обеспечения Jana2006.

Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Zeiss LEO SUPRA 25. Ускоряющее напряжение варьировалось в пределах 4–5 кВ.

Содержание платины в полученных образцах определяли рентгенофлуоресцентным анализом (“X-Арт М”) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Zeiss LEO SUPRA 25) и составляло  $10 \pm 0.5$  мас. %. Характерные данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на примере образца  $Ru_{12}$  приведены на рис. 1.

Состояние платины в образцах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Specs RHOIBOS 150 MCD с использованием монохроматизированного излучения  $Mg_{K\alpha}$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ); мощность излучения – 225 Вт. Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 1 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Электронное состояние атомов определяли по данным полученных прецизионных РФЭ-спектров отдельных фотоэлектронных линий с шагом 0.03 эВ при энергии пропускания анализатора. Все спектры регистрировали после достижения вакуума  $3 \times 10^{-10}$  Торр.

*Сенсоры*

Исследования сенсорных свойств платинированных оксидов титана, допированных

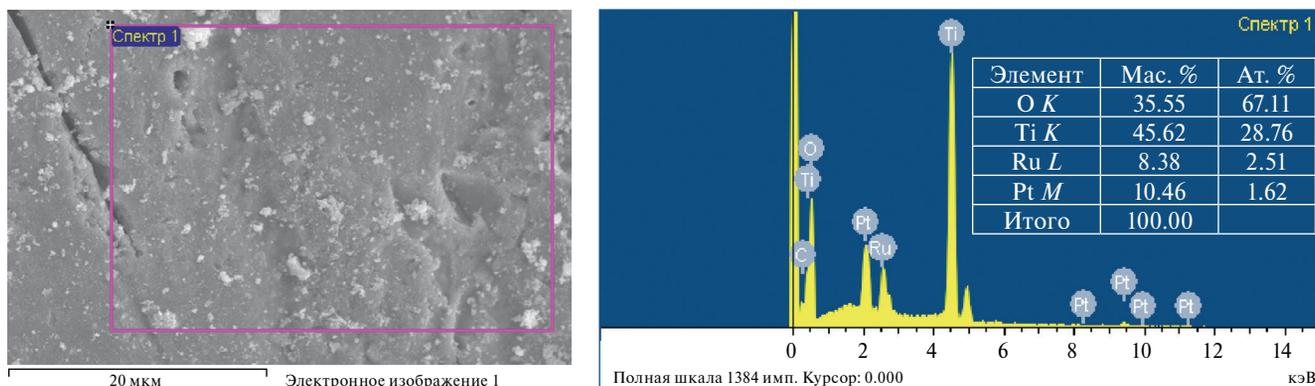


Рис. 1. Микрофотография и соответствующие данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образца  $Ru_{12}$ .

рутением, проводили на электрохимических ячейках состава:

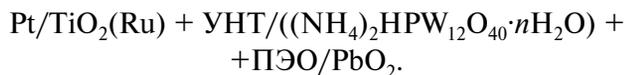
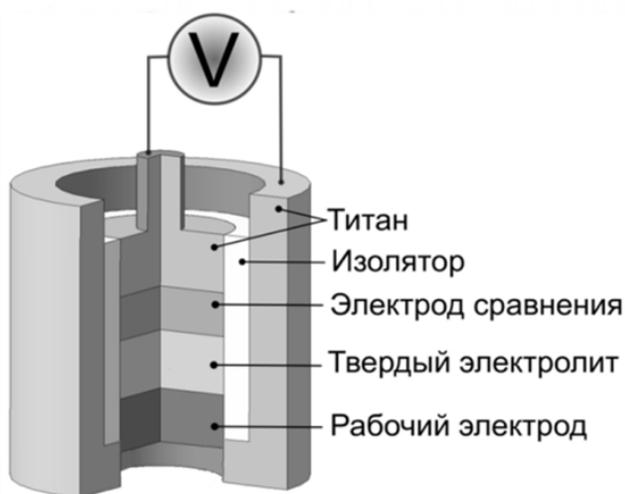


Схема электрохимической ячейки представлена на рис. 2. Полученные электрокатализаторы использовали в качестве материала рабочего электрода, для увеличения электронной проводимости (от  $10^{-8}$ ... $10^{-6}$  [3] до  $3 \times 10^{-2}$  См/см) к ним добавляли 5 мас. % углеродных нанотрубок (УНТ) диаметром 1–5 нм и удельной площадью поверхности  $280 \text{ м}^2/\text{г}$  [3, 17, 27]. В качестве твердого протон-проводящего электролита применяли аммонийную соль фосфорновольфрамовой кислоты  $((\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O})$  [17, 28], для увеличения механической прочности которой при прессовании добавляли 7 мас. % полиэтиленоксида (ПЭО). Диоксид свинца служил электродом сравнения ( $\text{PbO}_2$  является типичным материалом электрода сравнения в твердотельных потенциометрических сенсорах на водород и монооксид углерода [16, 17, 28–31]). Ячейка готовилась послойным прессованием компонентов при давлении  $1 \text{ т}/\text{см}^2$  и естественных условиях окружающей среды, сначала прессовали твердый электролит, а затем к нему с разных сторон припрессовывали рабочий электрод и электрод сравнения. Диаметр рабочего электрода составлял 5 мм, масса – 5 мг.

Устройство используемой газовой системы подробно описано в [32]. Электрохимическую



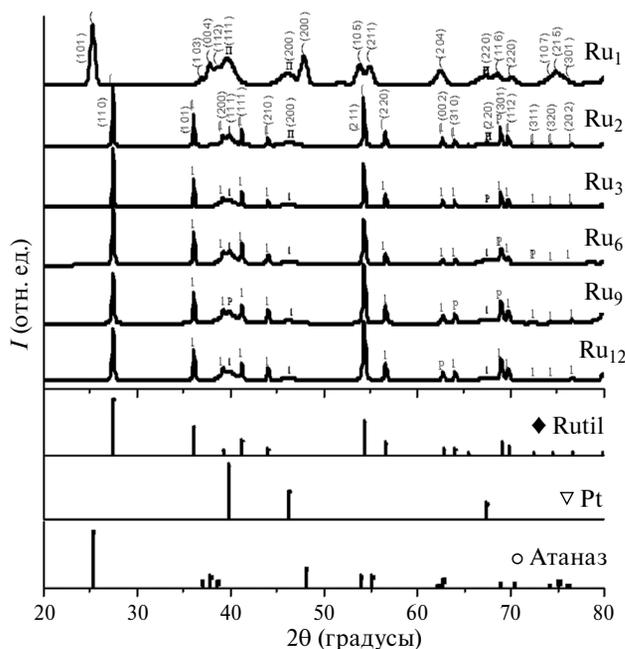
**Рис. 2.** Схема электрохимической ячейки для исследования сенсорных свойств исследуемых материалов.

ячейку помещали в термостатируемый сосуд с постоянной влажностью, через который пропускались все тестируемые газы. Концентрацию газов задавали соотношением потоков окружающего воздуха, водорода и монооксида углерода при помощи высокоточных регуляторов потока газа “Bronkhos EI-flow”. Концентрацию анализируемого газа варьировали от 1 до 50 000 ppm (с погрешности не более 5%) и изменяли скачкообразно с повторением одинаковой концентрации 5–8 раз. Электрохимическая ячейка подключалась к прибору с входным сопротивлением  $10^{11}$  Ом (АЦП “Элинс ADCP-5”). Измерения проводили при температуре  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $66 \pm 1\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Аттестация материалов

Полученные образцы платинированных оксидов с различным содержанием диоксида рутения имеют сходное положение пиков рентгеновской дифракции, за исключением образца  $\text{Ru}_1$  (рис. 3). Пики на дифрактограммах соответствуют платине и оксидной фазе. В случае образца  $\text{Ru}_1$  носитель платины имеет структуру анатаза (файл ICDD PDF-2 № 21-1272), для остальных исследуемых оксидных носителей характерна структура рутила (файл ICDD PDF-2 № 21-1276). Интенсивность



**Рис. 3.** Рентгенограммы исследуемых платинированных оксидов. Для сравнения приведены штрих-диаграммы  $\text{TiO}_2$  (рутила и анатаза) и металлической платины.

расположенного при  $2\Theta = 27.5^\circ$  максимума рентгеновской дифракции фазы рутила, относящегося к кристаллографической плоскости (110), уменьшается по мере увеличения содержания оксида рутения в сложном оксиде: при содержании  $\text{RuO}_2$  более 6% наиболее интенсивным становится пик при  $2\Theta = 54.3^\circ$ , соответствующий плоскости (211) (табл. 1). Отсутствие неидентифицированных пиков на рентгенограммах при увеличении степени допирования диоксидом рутения свидетельствует об образовании твердых растворов замещения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  ионами  $\text{Ru}^{4+}$ .

Рассчитанные параметры кристаллической решетки оксидного носителя со структурой рутила не зависят от содержания  $\text{RuO}_2$  и составляют  $a = b = 4.595(1) \text{ \AA}$ . Для параметра наблюдается некоторая тенденция к уменьшению при увеличении содержания оксида рутения, но в среднем  $c = 2.960(1) \text{ \AA}$ , что соответствует литературным данным [33]. Отсутствие изменения параметров решетки рутила связано с близкими величинами ионных радиусов титана и рутения (0.745 и 0.760  $\text{ \AA}$ , соответственно,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ru}^{4+}$ ). Размеры ОКР ( $L_{\text{РФА}}$ ) оксидов и частиц платины определяли по формуле Шеррера по трем наиболее интенсивным пикам: (101), (200) и (004) для  $\text{Ru}_1$  и (110), (211) и (101) для остальных образцов. Полученные величины  $D_{\text{РФА}}$  приведены в табл. 1. Увеличение содержания Ru в образцах с 1 до 3 мас. % приводит к увеличению  $D_{\text{РФА}}$  оксида от 17 до 41 нм, однако при дальнейшем увеличении степени допирования диоксида титана диоксидом рутением наблюдается уменьшение ОКР до 33–35 нм и отсутствие зависимости  $D_{\text{РФА}}$

от содержания Ru. По литературным данным, размеры ОКР недопированного  $\text{TiO}_2$  варьируются в зависимости от методики синтеза в диапазоне 10–81 нм для рутила и 9–13 нм для анатаза [23].

Параметр кристаллической решетки частиц Pt на поверхности  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  со структурой анатаза несколько больше ( $a = 3.933 \text{ \AA}$ ) по сравнению со структурой рутила ( $a = 3.916\text{--}3.927 \text{ \AA}$ ) (для металлической платины  $a = 3.92(1) \text{ \AA}$  [34]). Причина влияния структуры оксидного носителя на параметр  $a$  платины остается неясной, поэтому данный эффект структуры требует дополнительного изучения. Величина  $D_{\text{РФА}}$  платины не зависит от состава и структуры оксидного носителя и лежит в области 6–8 нм (табл. 1).

Микрофотографии синтезированных платинированной оксидов показали, что платина равномерно распределена по поверхности оксидного носителя независимо от его состава (рис. 4а). При нанесении платины на недопированный  $\text{TiO}_2$  распределение частиц имеет узкий асимметричный вид с максимумом при 6 нм (рис. 4б). Допирование диоксида титана  $\text{RuO}_2$  приводит к уширению распределения частицы Pt по размеру: для образцов с  $x = 6$  и 9% наблюдается плато в области 5–10 нм. Распределение частиц Pt по размерам образцов с рутением описывается уравнением Гаусса с R-фактором 0.91–0.99. Средние значения размера частиц не зависят от состава оксидного носителя и лежат в области  $d = 6\text{--}7$  нм (табл. 1), что коррелирует с данными РФА.

На рис. 5 показаны спектральные области фотоэлектронных линий Pt 4f для полученных электрокатализаторов, на основании которых

**Таблица 1.** Структура оксидного носителя, параметры кристаллической решетки, отношение интенсивностей наиболее интенсивных пиков рутила, размер ОКР оксида и платины, определенных по данным РФА ( $D_{\text{РФА}}$ ), и средневзвешенный размер частиц платины по данным СЭМ ( $d$ )

Образец	Фаза $\text{TiO}_2$	Оксидный носитель		Pt $a$ (Å)	$I_{(211)}/I_{(110)}$	$D_{\text{РФА}}$ , нм		$d(\text{Pt})$ , нм (СЭМ)
		$a = b$ (Å)	$c$ (Å)			оксид	Pt	
$\text{TiO}_2^*$	Анатаз	3.785(1)	9.513(1)	–	0.600	–	–	5.0
	Рутил	4.593(1)	2.959(1)					
$\text{Ru}_1$	Анатаз	3.796(1)	9.523(1)	3.933(1)	–	17	6	5.8
$\text{Ru}_2$	Рутил	4.596(1)	2.961(1)	3.923(1)	0.875	27	6	6.1
$\text{Ru}_3$	Рутил	4.594(1)	2.960(1)	3.927(1)	0.734	41	6	5.5
$\text{Ru}_6$	Рутил	4.593(1)	2.960(1)	3.916(1)	0.832	35	8	7.0
$\text{Ru}_9$	Рутил	4.594(1)	2.960(1)	3.923(1)	1.280	33	6	6.8
$\text{Ru}_{12}$	Рутил	4.594(1)	2.959(1)	3.923(1)	1.283	33	6	6.2

\* Данные файлов ICDD PDF-2 (№ 21-1272 и 21-1276).

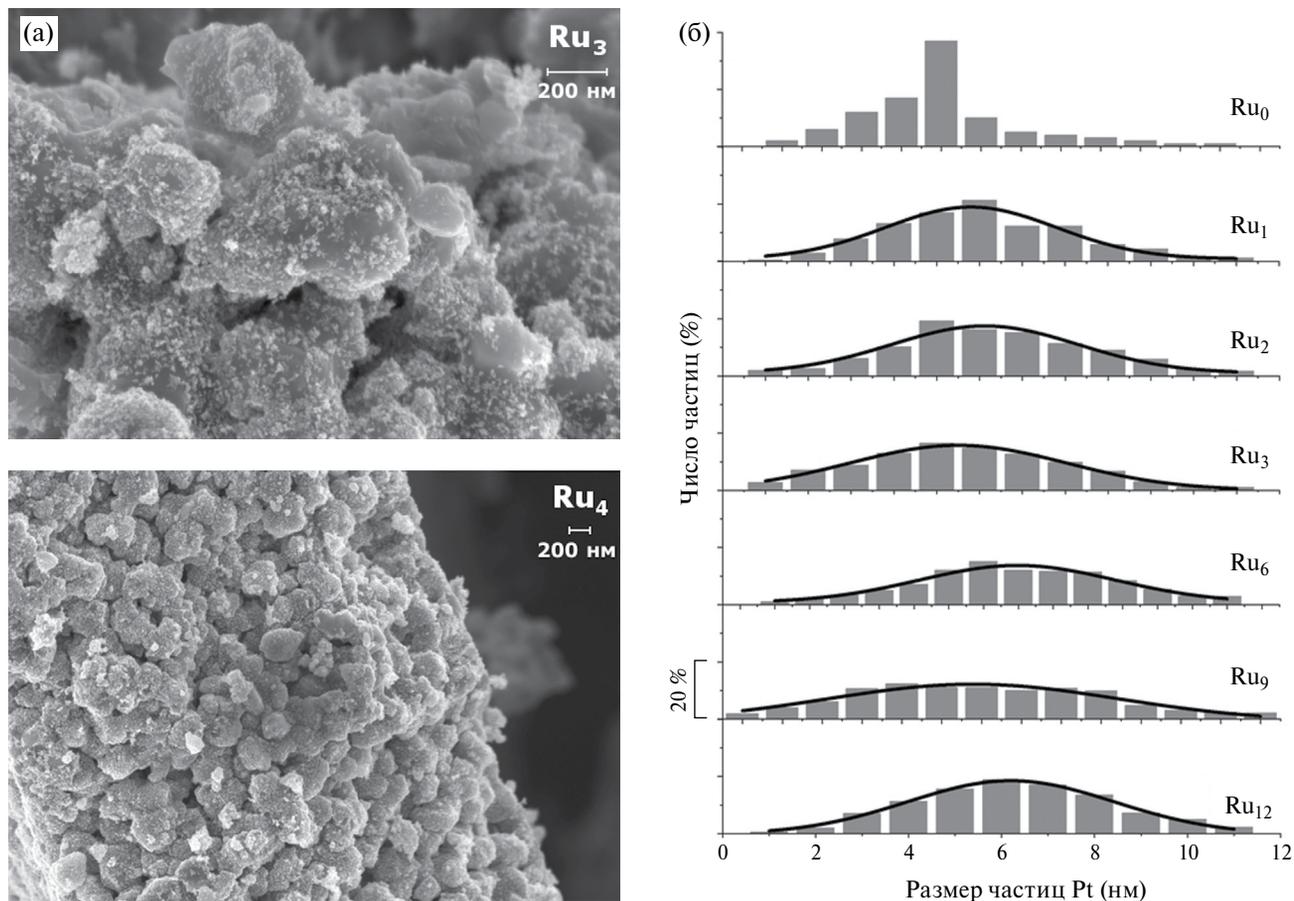


Рис. 4. Микрофотографии образцов  $Ru_3$  и  $Ru_4$  (а) и распределение частиц Pt по размерам для исследуемых электрокатализаторов  $Ru_x$  (б).

проведен анализ электронных состояний платины. При анализе спектров вклад  $Ti\ 3s$  с энергией связи  $E_{св} = 75$  эВ не учитывался из-за его пренебрежительно малой интенсивности. Спектры Pt  $4f$  были проанализированы с помощью стандартного метода деконволюции пиков несколькими смешанными кривыми Гаусса–Лоренца. Для спин-орбитальных дублетов Pt  $4f_{7/2}$  – Pt  $4f_{5/2}$

отношение интенсивностей пиков в дуплете составляет 4:3, а сдвиг пиков – 3.33 эВ.

Спектры всех образцов хорошо описываются 6 пиками или тремя дуплетами, соответствующими платине в трех зарядовых состояниях (металлическая платина, моно- и диоксид [35–39]). Самый интенсивный дуплет платины в металлическом состоянии с  $E_{св} = 71.3$  и 74.6 эВ имеет ассиметричную форму с удлинением в сторону

Таблица 2. Положения пиков Pt  $4f_{7/2}$  и относительные интенсивности (площади) дуплетов, полученных при деконволюции спектров Pt  $4f$  исследуемых платинированных оксидов

Образец	$E_{св} (Pt4f_{7/2}),$ эВ			$I, \%$		
	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
$Ru_0$	71.28	73.41	75.22	81.5	12.5	6.1
$Ru_1$	71.25	73.01	74.82	79.9	15.2	4.9
$Ru_2$	71.17	72.60	74.60	79.6	15.9	4.5
$Ru_3$	71.03	72.51	74.23	79.4	15.3	5.3
$Ru_9$	71.08	72.67	74.40	78.3	16.9	4.7
Объемная Pt [36–39]	71.1–71.3	72.4–72.5	74.2–74.5	–	–	–

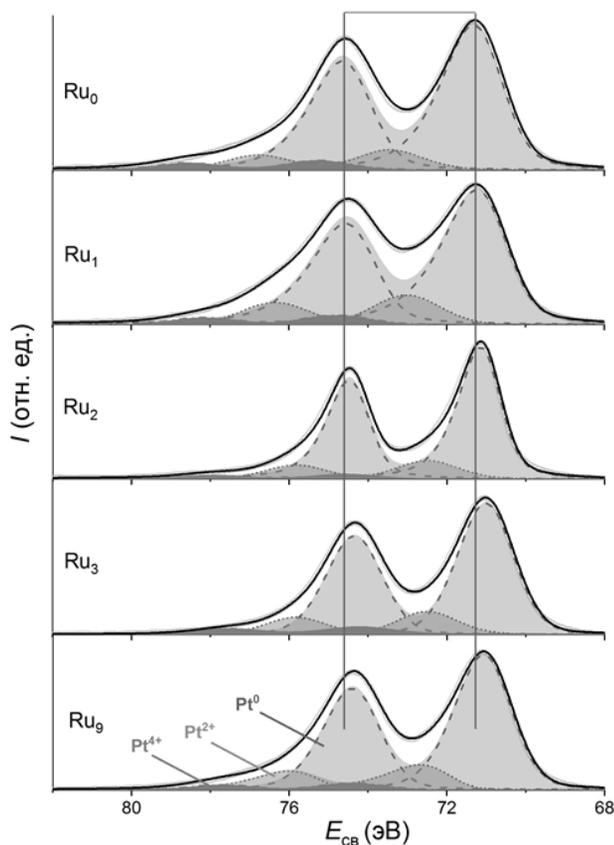


Рис. 5. РФЭ-спектры Pt 4f исследуемых электрокатализаторов.

бóльших энергий связи, характерную для металлов платиновой группы [35, 40–42]. Относительная интенсивность (площадь) дуплета, соответствующего Pt<sup>0</sup>, в этих образцах составляет ~82% (табл. 2). В отличие от литературных данных, где наблюдается сильный сдвиг положения пиков дуплета платины Pt<sup>0</sup> на недопированном оксиде титана в область меньших энергий, связанный с усилением взаимодействия платины с носителем [8, 37, 43–45], в данной работе энергия связи соответствует объемной металлической платине (71.1–71.3 эВ). При допировании TiO<sub>2</sub> с увеличением содержания диоксида рутения положение пиков Pt<sup>0</sup> смещается в область меньших энергий на 0.1–0.3 эВ, что может быть связано с появлением примесных уровней в запрещенной зоне диоксида титана при допировании его RuO<sub>2</sub> [18], что и приводит к увеличению электронной плотности на платине.

Относительные интенсивности (площади) дуплетов окисленных форм платины Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup> в исследуемых электрокатализаторах намного меньше восстановленной формы (табл. 2). При этом содержание Pt<sup>4+</sup> составляет 5–6% и практически не зависит от содержания оксида рутения

в оксиде. Допирование оксида титана диоксидом рутением приводит к увеличению относительной интенсивности окисленной формы Pt<sup>2+</sup> на 3–4% за счет снижения содержания металлической платины.

### Сенсорные свойства

Была исследована чувствительность сенсоров с материалом рабочего электрода на основе исследуемых электрокатализаторов к индивидуальным газам (водороду и монооксиду углерода) в потоке воздуха. Примеры изменения концентрации тестируемого газа и напряжения разомкнутой цепи (V<sub>OC</sub>) сенсоров приведены на рис. 6. Отсутствие ухудшения в конечном напряжении разомкнутой цепи сенсоров при определении СО свидетельствует о толерантности исследуемых материалов к этому газу [16, 17, 29]. На вид временных зависимостей V<sub>OC</sub> не влияет природа и концентрация тестируемого газа, изменяется лишь величина конечного напряжения разомкнутой цепи (V<sub>st</sub>), стационарная величина после изменения концентрации водорода или монооксида углерода.

В случае если процесс релаксации определяется скоростью электрохимической реакции, то отклик сенсора на изменение концентрации активного компонента в потоке воздуха описывается уравнением:

$$\Delta V_{OC} = (V_{st} - V_{onset}) (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (1)$$

где ΔV<sub>OC</sub> – изменение выходного сигнала потенциометрического датчика за время t с момента изменения концентрации тестируемого

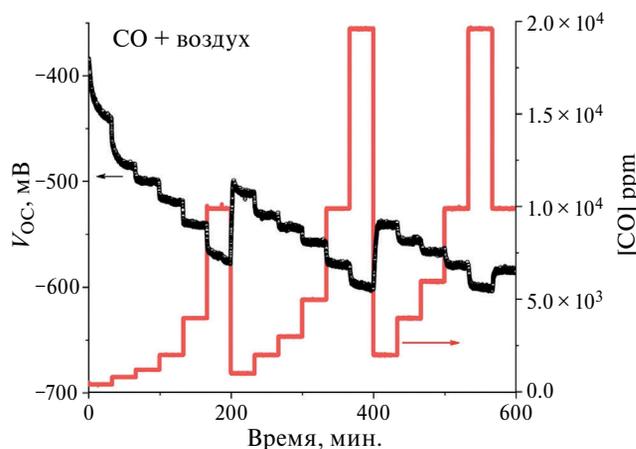


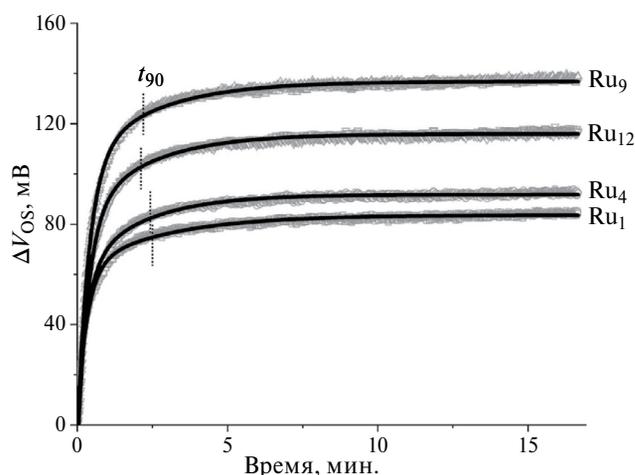
Рис. 6. Пример изменения концентрации монооксида углерода и напряжения разомкнутой цепи сенсорной ячейки с рабочим электродом на основе Ru<sub>1</sub> от времени.

компонента (для которой  $\Delta V_{OC} = 0$  при  $t = 0$  и  $\Delta V_{OC} \rightarrow V_{st} - V_{onset}$  при  $t \rightarrow \infty$ ),  $V_{st}$  – сигнал потенциометрического датчика, стабилизированный после изменения концентрации (отклик сенсора),  $V_{onset}$  – сигнал потенциометрического сенсора до изменения концентрации,  $\tau$  – постоянная времени. В нашем случае все кривые релаксации можно описать функцией, состоящей из быстрого показателя ( $\tau_1$ ) и медленного показателя ( $\tau_2$ ):

$$\Delta V_{OC} = A_1 (1 - \exp(-t/\tau_1)) + A_2 (1 - \exp(-t/\tau_2)), \quad (2)$$

где  $A_1 + A_2 = V_{st} - V_{onset}$ . Пример аппроксимации экспериментальных данных приведен на рис. 7. Доля медленной компоненты  $A_2/(A_1 + A_2)$  не зависит от типа газа, в случае увеличения концентрации ее величина лежит в пределах от 0.24 до 0.34 ( $\tau_2/\tau_1 = 6-8$ ), при уменьшении концентрации доля медленной компоненты в некоторых случаях возрастает до 0.45 (отношение постоянных времени также возрастает  $\tau_2/\tau_1 = 12-17$ ). При этом состав оксидного носителя не влияет на эти величины. Следовательно, наличие медленной компоненты можно отнести к перемешиванию газа в свободном объеме измерительной системы и далее не принимать во внимание.

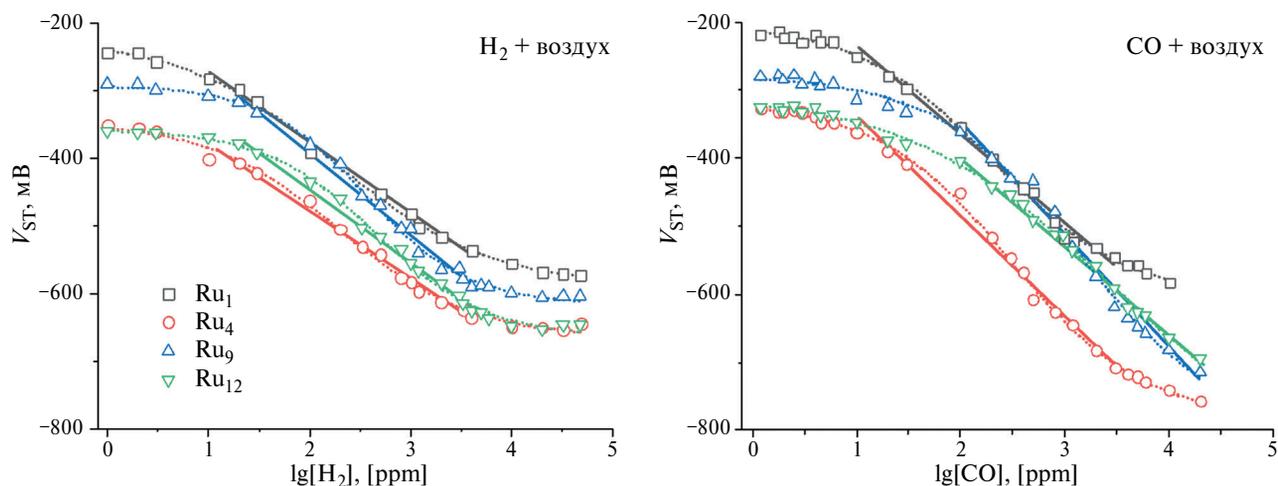
Расчет времени релаксации (время достижения 90% стабилизированного сигнала  $V_{st}$ )  $t_{90}$  при такой методике проведения эксперимента затруднителен в силу того, что каждая последующая концентрация анализируемого газа задавалась сразу после предыдущей, без продувки сенсоров чистым воздухом после каждой величины концентрации (рис. 6). Так, для конкретного случая, представленного на рис. 7 (увеличение концентрации водорода от 400 до 4 000 ppm), наблюдается некоторое уменьшение  $t_{90}$  от 2.5 до 2.1 мин при увеличении содержания диоксида рутения в материале рабочего электрода от 1 до 12 мас. %. При замене анализируемого газа на монооксид углерода также наблюдается уменьшение времени релаксации, но величины его составляют  $\sim 7-10$  мин. В целом, сравнение времен релаксации сенсоров с литературными данными проблематично в силу того, что в разных работах подача анализируемого газа на сенсор подается разными способами. Например, в данной работе и работе [17] подача газа и изменение его концентрации происходят в потоке воздуха;  $t_{90}$  в зависимости от концентрации газа измеряется минутами (от нескольких единиц до нескольких десятков). Сенсорная система с таким же анодным материалом при



**Рис. 7.** Временные кривые зависимости изменения напряжения разомкнутой цепи сенсоров с исследуемыми электрокатализаторами при увеличении концентрации водорода в воздухе от 400 до 4 000 ppm: экспериментальные (серые точки) и расчетные кривые по формуле (2) (черные линии). Пунктирными линиями обозначены времена релаксации.

подаче газа путем впрыскивания определенного объема в полувакуумированный сосуд с измерительной ячейкой показывает времена релаксации 10–45 с при относительно концентрации водорода 100 ppm, а при концентрациях  $> 1\,000$  ppm менее 1 с [16]. Авторы работ [4–6, 46, 47], исследовавшие различные оксидные системы в качестве носителя платины и золота, не указали методику подачи анализируемого газа (измерения проводили с использованием синтетического воздуха), при этом  $t_{90}$  лежит в пределах от нескольких минут до нескольких часов при концентрациях CO 500–1 000 ppm.

В исследуемом диапазоне концентраций анализируемого газа 1–50 000 ppm величина  $V_{st}$  имеет S-образную зависимость от логарифма концентрации как  $H_2$ , так и CO (рис. 8). Таким образом, в указанном диапазоне достигается нижний и верхний пределы обнаружения определяемых газов. Особенно явно это наблюдается в случае определения водорода в воздухе: независимо от содержания оксидного носителя линейный участок лежит в области от 20 до 4 000 ppm. При замене водорода в потоке воздуха монооксидом углерода наблюдается зависимость пределов обнаружения CO от состава оксидного носителя: при содержании диоксида рутения  $x \leq 4\%$  пределы обнаружения сенсоров не изменяются по сравнению с определением  $H_2$ , с увеличением  $x > 4\%$  линейный участок концентрационной зависимости  $V_{st}$  сдвигается в область



**Рис. 8.** Концентрационные зависимости конечного напряжения разомкнутой цепи сенсоров с исследуемыми электрокатализаторами (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация уравнением (3), пунктирные линии – линии для удобства зрительного восприятия).

бóльших концентраций 100–20 000 ppm (рис. 7, табл. 2). В целом, рабочий диапазон газовых сенсоров с исследуемыми электрокатализаторами способны определить изменение концентрации водорода и монооксида углерода в пределах двух порядков.

Линейный участок концентрационных кривых конечного напряжения разомкнутой цепи изучаемых сенсоров описывается уравнением:

$$V_{st} = V_0 + k \lg[c], \quad (3)$$

где  $k$  – эмпирический коэффициент, определяющий чувствительность сенсоров (величину, на которую изменяется  $V_{st}$  при изменении концентрации определяемого газа в 10 раз),  $V_0$  в данном случае – величина  $V_{st}$  при концентрации газа 1 ppm. Результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнения (3) приведены в табл. 3. При определении водорода чувствительность сенсоров составляет 100–120 мВ/дек, чувствительность сенсоров к изменению СО выше (130–170 мВ/дек). Максимальной чувствительностью в обоих случаях обладает сенсор с образцом Ru<sub>9</sub>. Стоит отметить, что поведение исследуемых газовых сенсоров имеет не-нернстовский характер ( $k > 30$  мВ/дек). Отклонение от нернстовской зависимости связано с протеканием нескольких конкурирующих электрохимических реакций окисления водорода и/или монооксида углерода и восстановления кислорода воздуха. В этом случае потенциал электрода принимает значение, при котором реализуется

равенство скоростей реакций окисления и восстановления, такой потенциал называют смешанным (подробнее описано в обзоре [48]), поэтому наклон линейной части концентрационных зависимостей напряжения разомкнутой цепи может отличаться от нернстовского. Такое поведение характерно для потенциометрических газовых сенсоров [16, 29, 30, 46, 49]. Полученные сенсоры имеют сравнимые или превосходящие характеристики (чувствительность и диапазон определяемых концентраций) по сравнению с известными в литературе сенсорными системами (табл. 3).

В данной работе основным компонентом газовых смесей является воздух, а доля примесей определяемых газов не превышает единиц %, поэтому можно считать, что во всем измеряемом диапазоне концентраций H<sub>2</sub> и СО концентрация кислорода постоянна. Отклонение от линейности при низких концентрациях анализируемых газов можно объяснить тем, что скорость их электроокисления в этом диапазоне лимитирована диффузией молекул газа к поверхности электрода. При концентрациях водорода выше 4 000 ppm высокая скорость его окисления приводит к образованию фазы жидкой воды, что, в свою очередь, создает диффузионные ограничения скорости электрохимических процессов. В случае СО его молекулы при адсорбции блокируют активную поверхность платины, препятствуя электровосстановлению кислорода (происходит смена потенциалопределяющих процессов). Увеличенная скорость окисления

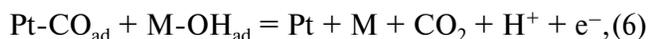
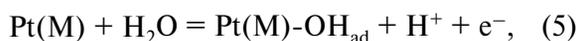
Таблица 3. Параметры уравнения (3) для сенсорных ячеек с разным составом рабочего электрода

Материал рабочего электрода	H <sub>2</sub>		CO		Литература
	<i>c</i> , ppm	<i>k</i> , мВ/дек	<i>c</i> , ppm	<i>k</i> , мВ/дек	
Ru <sub>0</sub>	50...4000	75	200...800; 1000...4000	142; 188	Данная работа
Ru <sub>1</sub>	10...4 000	104	10...4 000	129	Данная работа
Ru <sub>4</sub>	10...4 000	103	10...4 000	146	Данная работа
Ru <sub>9</sub>	20...4 000	123	100...20 000	169	Данная работа
Ru <sub>12</sub>	20...4 000	109	100...20 000	133	Данная работа
10% Pt/TiO <sub>2</sub> (Ru)	100...10 000	88–140	–	–	[16]
10% Pt/SnO <sub>2</sub> (Sb)	100...10 000	102	100...10 000	104	[30]
3% Pt/SnO <sub>2</sub> (Sb)	100...10 000	46–71	100...10 000	46–71	[29]
Pt sponge	500...50 000	275	–	–	[28]
5% Pt/C-АПП*	–	–	100...1 000	38	[47]
3% Pt-АПП*	–	–	100...1 000	35	[47]
2% Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10...3000	5–20	10...3000	25–35	[4]
2% Au/SnO <sub>2</sub>	50...3000	35	10...3000	35	[5]
WO <sub>3</sub> -ОГ <sup>†</sup>	50...300	70–82	–	–	[50]
46.3% Pt/C	50...300	35	–	–	[50]

\* АНН – анионпроводящий полимер.

† ОГ – оксид графена.

монооксида углерода при комнатной температуре происходит за счет окисления адсорбированного CO<sub>ад</sub> на атомах Pt ОН-группой, образующейся на активных центрах Ru и Ti при более отрицательных потенциалах, чем на Pt, по бифункциональному механизму. Окисление CO на платинированном оксиде происходит со следующими стадиями [14]:



где M = Ru или Ti.

Исследование сенсоров при одновременном присутствии водорода и монооксида углерода в потоке воздуха в концентрациях 100–10 000 ppm показало наличие зависимости от состава и структуры оксидного носителя. Так, сенсор с рабочим электродом на основе TiO<sub>2</sub> со структурой рутила не обладает селективностью ни к монооксиду углерода, ни к водороду [17]. Применение платинированного

диоксида титана со структурой анатаза позволяет получить сенсор с селективностью к CO (рис. 9а), однако на его концентрационной зависимости в области концентраций 1 000 ppm наблюдается скачкообразный перегиб, что при практическом применении такого сенсора усложнит его калибровку. Причина появления скачкообразного перегиба на концентрационных зависимостях  $V_{\text{st}}$  сенсоров на H<sub>2</sub> и CO описана в работах [51–53]. Показано, что такой перегиб возникает из-за нелинейного изменения скорости одной из электрохимических реакций (обычно электровосстановления кислорода). В случае рассматриваемых в данной работе сенсоров это явление можно описать так: для сенсоров с рабочим электродом с носителем на основе анатаза при определенной концентрации CO происходит блокирование поверхности платины молекулами CO [53], что резко снижает скорость электровосстановления кислорода, что в свою очередь изменяет сенсорный отклик. На концентрационных зависимостях это проявляется в виде наблюдаемого скачка или перегиба. Электродокатализаторы с рабочим электродом на основе платинированного оксида со структурой рутила более устойчивы к отравлению CO за счет электронного эффекта

(называемого эффектом лиганда [54, 55]): из-за смещения энергетических уровней платины (рис. 5) снижается энергия связи Pt–CO. Это, в свою очередь, приводит к смещению перегиба/скачка в область больших концентраций CO вне исследуемого в данной работе диапазона концентраций.

При допировании TiO<sub>2</sub> оксидом рутения, с сохранением структуры анатаза, перегиб сохраняется, но он становится менее выраженным (рис. 9б). При большем содержании рутения в оксидном носителе образцы имеют структуру рутила (табл. 1), что и обуславливает изменение поведения сенсоров в среде, содержащей монооксид углерода. Такие сенсоры также селективны к CO в присутствии водорода при отсутствии каких-либо перегибов на концентрационных зависимостях V<sub>ст</sub>, незначительные изменения наблюдаются для концентрации H<sub>2</sub> 5 000 и более ppm (рис. 9в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрокаталитических материалов на основе платинированных TiO<sub>2</sub>(Ru) показало независимость среднего размера частиц Pt (6–8 нм) от состава носителя. Во всех изученных образцах платина присутствует в трех зарядовых состояниях, при этом относительная интенсивность спектрального дуплета платины в восстановленном состоянии составляет 78–82%. Область рабочих концентраций потенциометрических газовых сенсоров с исследуемыми электрокаталитическими системами составляет 2 порядка от 10–100 до 4 000–20 000 ppm, в зависимости от анализируемого газа и содержания диоксида рутения. Чувствительность всех исследуемых сенсоров при определении монооксида углерода составляет 130–170 мВ/дек. Обнаружено влияние состава и структура TiO<sub>2</sub>(Ru) на характеристики твердотельных потенциометрических сенсоров на CO, в том числе при его селективном определении в присутствии водорода в потоке воздуха. Использование TiO<sub>2</sub>(Ru) со структурой анатаза приводит к появлению перегиба на прямолинейном участке концентрационных зависимостей из-за резкого снижения скорости электровосстановления кислорода. Для практического использования рекомендуется использовать оксидный носитель со структурой рутила; содержание Ru должно быть не выше 4% для определения концентраций CO ниже

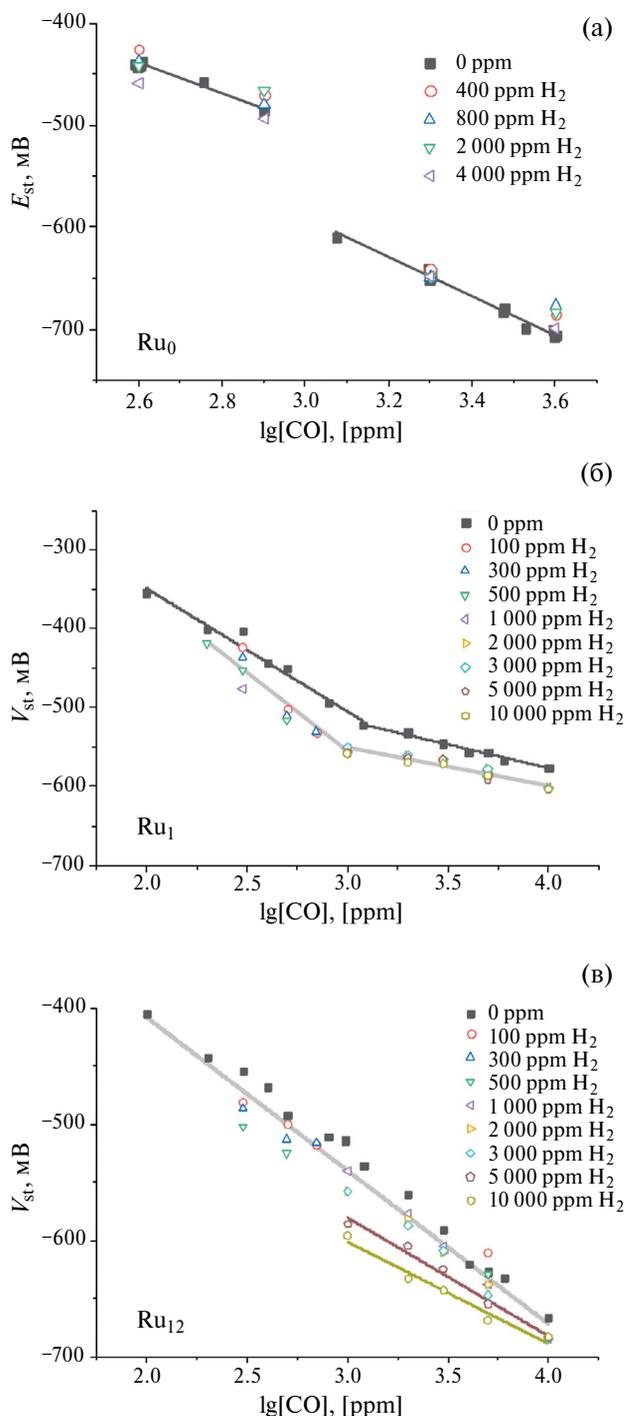


Рис. 9. Зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров от концентрации H<sub>2</sub> для сенсоров с рабочим электродом на основе Ru<sub>0</sub> (а), Ru<sub>1</sub> (б) и Ru<sub>12</sub> (в) при их одновременном присутствии в потоке воздуха.

4 000 ppm и 9–12% для определения более высоких концентраций (до 20 000 ppm).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Получение электрокатализаторов и их характеристика выполнены в соответствии с государственным заданием (№ государственной регистрации 122112100037-4), исследование электрокатализаторов в потенциометрических газовых сенсорах в соответствии с государственным заданием (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5). Работа частично выполнена с использованием оборудования Центра компетенций по технологиям новых и мобильных источников энергии и Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов, С.П., Ярославцев, А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. С. 627. [Filippov, S.P. and Yaroslavtsev, A.B., Hydrogen energy: development prospects and materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 627.]
2. Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Preethi, Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N.V., and Rajesh Banu, J., Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review, *Biore-sour. Technol.*, 2021, vol. 319, p. 124175.
3. Бельмесов, А.А., Баранов, А.А., Левченко, А.В. Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе Pt/Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 570. [Belmesov, A.A., Baranov, A.A., and Levchenko, A.V., Anodic electrocatalysts for fuel cells based on Pt/Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 493.]
4. Goto, T., Hyodo, T., Ueda, T., Kamada, K., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., CO-sensing properties of potentiometric gas sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and Au-loaded metal oxide electrodes, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 166, p. 232.
5. Hyodo, T., Goto, T., Ueda, T., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., Potentiometric carbon monoxide sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and Au-loaded SnO<sub>2</sub> electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B300.
6. Hyodo, T., Takamori, M., Goto, T., Ueda, T., and Shimizu, Y., Potentiometric CO sensors using anion-conducting polymer electrolyte: Effects of the kinds of noble metal-loaded metal oxides as sensing-electrode materials on CO-sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, vol. 287, p. 42.
7. Formo, E., Peng, Z., Lee, E., Lu, X., Yang, H., and Xia, Y., Direct Oxidation of methanol on Pt nanostructures supported on electrospun nanofibers of anan-tase, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 9970.
8. Ahmad, W., Park, E., Lee, H., Kim, J.Y., Kim, B.C., Jurng, J., and Oh, Y., Defective domain control of TiO<sub>2</sub> support in Pt/TiO<sub>2</sub> for room temperature formaldehyde (HCHO) remediation, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, vol. 538, p. 147504.
9. Wang, C., Yang, J., Li, J., Luo, C., Xu, X., and Qian, F., Solid-state electrochemical hydrogen sensors: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, p. 31377.
10. Liu, X., Chen, J., Liu, G., Zhang, L., Zhang, H., and Yi, B., Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt / TiO<sub>2</sub> / C catalysts, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 4098.
11. Chhina, H., Campbell, S., and Kesler, O., Ex situ Evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. B533.
12. Mahajan, S. and Jagtap, S., Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review, *Appl. Mater. Today*, 2020, vol. 18, p. 100483.
13. Lin, R., Cao, C., Zhang, H., Huang, H., and Ma, J., Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 4648.
14. Spasojević, M., Marković, D., and Spasojević, M., Mathematical model of electrocatalysis of methanol oxidation at the mixture of nanocrystals of platinum and ruthenium dioxide, *Rev. Roum. Chim.*, 2022, vol. 67, p. 473.
15. Gurrola, M.P., Guerra-Balcázar, M., Álvarez-Contreras, L., Nava, R., Ledesma-García, J., and Arriaga, L.G., High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*, 2013, vol. 243, p. 826.
16. Leonova, L., Shmygleva, L., Ukshe, A., Levchenko, A., Chub, A., and Dobrovolsky, Y., Solid-state hydrogen sensors based on calixarene–12-phosphatotungstic acid composite electrolytes, *Sensors Actuators B Chem.*, 2016, vol. 230, p. 470.
17. Бельмесов, А.А., Левченко, А.В., Паланкоев, Т.А., Леонова, Л.С., Укше, А.Е., Чикин, А.И., Букун, Н.Г. Электрохимические сенсоры на основе платинированного Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 926. [Bel'mesov, A.A., Levchenko, A.V., Palankoev, T.A., Leonova, L.S., Ukshe, A.E., Chikin, A.I., and Bukun, N.G., Electrochemical sensors based on platinized Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 831.]
18. Colomer, M.T. and Jurado, J.R., Structural, microstructural, and electrical transport properties of TiO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> ceramic materials obtained by polymeric sol–gel route, *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, p. 923.
19. Фролова, Л.А., Добровольский, Ю.А. Платиновые электрокатализаторы на основе оксидных но-

- сителей для водородных и метанольных топливных элементов. Изв. Акад. Наук, Сер. Хим., 2011. Т. 60. С. 1076. [Frolova, L.A. and Dobrovolsky, Y.A., Platinum electrocatalysts based on oxide supports for hydrogen and methanol fuel cells, *Russ. Chem. Bull.*, 2011, vol. 60, p. 1101.]
20. Yin, Y., Huang, C., Luo, X., and Xu, B., Iron behavior during the continuous phase transition of iron-doped titanium dioxide determined via high-temperature in-situ X-ray diffraction, rietveld refinement, and density functional theory studies, *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, vol. 23, p. 2426.
  21. Ferreira, H.S., Ferreira, H.S., da Silva, M.V.S., da Rocha, M. da G.C., Bargiela, P., Rangel, M. do C., Eguiluz, K.I.B., and Salazar-Banda, G.R., Improved electrocatalytic activity of Pt supported onto Fe-doped TiO<sub>2</sub> toward ethanol oxidation in acid media, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, vol. 245, p. 122753.
  22. Moradi, M., Khorasheh, F., and Larimi, A., Pt nanoparticles decorated Bi-doped TiO<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for CO<sub>2</sub> photo-reduction into CH<sub>4</sub>, *Sol. Energy*, 2020, vol. 211, p. 100.
  23. Wetchakun, N., Incessungvorn, B., Wetchakun, K., and Phanichphant, S., Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 82, p. 195.
  24. Зюбин, А.С., Зюбина, Т.С., Добровольский, Ю.А., Бельмесов, А.А., Волохов, В.М. Наночастицы платины на различных типах поверхности диоксида титана: квантово-химическое моделирование. *Журн. неорганической химии*. 2014. Т. 59. С. 1038. [Zyubin, A.S., Zyubina, T.S., Dobrovolskii, Y.A., Bel'mesov, A.A., and Volokhov, V.M., Platinum nanoparticles on different types of titanium dioxide surface: A quantum-chemical modeling, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, p. 816.]
  25. Герасимова, Е.В., Букун, Н.Г., Добровольский, Ю.А. Электрокаталитические свойства катализаторов на основе углеродных нановолокон с различным содержанием платины. *Изв. АН. Сер. Хим.* 2011. Т. 60. С. 1021. [Gerasimova, E. V., Bukun, N.G., and Dobrovolsky, Y.A., Electrocatalytic properties of the catalysts based on carbon nanofibers with various platinum contents, *Russ. Chem. Bull.*, 2011, vol. 60, p. 1045.]
  26. Jacob, K.T. and Subramanian, R., Phase Diagram for the System RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> in air, *J. Phase Equilibria Diffus.*, 2008, vol. 29, p. 136.
  27. Volodin, A.A., Belmesov, A.A., Murzin, V.B., Fursikov, p. V., Zolotareno, A.D., and Tarasov, B.P., Electro-conductive composites based on titania and carbon nanotubes, *Inorg. Mater.*, 2013, vol. 49, p. 656.
  28. Treglazov, I., Leonova, L., Dobrovolsky, Y., Ryabov, A., Vakulenko, A., and Vassiliev, S., Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics, *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, vol. 106, p. 164.
  29. Shmygleva, L.V., Chub, A.V., and Leonova, L.S., Solid-state potentiometric sensors with platinized SnO<sub>2</sub>(Sb) and calixarene/phosphotungstic acid composite electrolyte selective to CO in hydrogen-air atmosphere, *Sensors Actuators B Chem.*, 2021, vol. 349, p. 130823.
  30. Шмыглева, Л.В., Старков, А.В., Леонова, Л.С. Влияние состава материала рабочего электрода на основе Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) на свойства сенсоров на водород и монооксид углерода. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 333. [Shmygleva, L.V., Starkov, A.V., and Leonova, L.S., The Effect of the working electrode material based on Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) on the properties of hydrogen and carbon-monoxide sensors, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59. p. 441.]
  31. Укше, Е.А., Леонова, Л.С. Потенциометрический водородный сенсор с протонным твердым электролитом. *Электрохимия*. 2011. Т. 92. С. 1427. [Ukshe, E. and Leonova, L., Potentiometric hydrogen sensors with proton conducting solid electrolytes, *Sov. Electrochem.*, 1992, vol. 28, p. 1166.]
  32. Левченко, А.В., Укше, А.Е., Федотова, А.А. Кинетика процессов на границе H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Pt, H<sub>2</sub> в зависимости от содержания платины на электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 46. С. 776. [Levchenko, A. V., Ukshe, A.E., and Fedotova, A.A., Kinetics of processes occurring at a H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Pt, H<sub>2</sub> interface depending on the platinum content on the electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 726.]
  33. Gonzalez Szwacki, N., Fabrykiewicz, P., Sosnowska, I., Fauth, F., Suard, E., and Przeniosło, R., Orthorhombic symmetry and anisotropic properties of rutile TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 2023, vol. 127, p. 19240.
  34. Arblaster, J.W., Crystallographic Properties of Ruthenium, *Platin. Met. Rev.*, 1997, vol. 41, p. 12.
  35. Vovk, E.I., Kalinkin, A. V., Smirnov, M.Y., Klembovskii, I.O., and Bukhtiyarov, V.I., XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 17297.
  36. Tiernan, M.J. and Finlayson, O.E., Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 1998, vol. 19, p. 23.
  37. Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Nasalevich, M.A., Vorontsov, A.V., Miller, A.V., Kaichev, V.V., and Parmon, V.N., Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate, *Catal. Commun.*, 2011, vol. 12, p. 597.
  38. Smirnov, M.Y., Kalinkin, A. V., and Bukhtiyarov, V.I., X-ray photoelectron spectroscopic study of the interaction of supported metal catalysts with NO<sub>x</sub>, *J. Struct. Chem.*, 2007, vol. 48, p. 1053.
  39. Vikrant, K., Weon, S., Kim, K.-H., and Sillanpää, M., Platinized titanium dioxide (Pt/TiO<sub>2</sub>) as a multifunctional catalyst for thermocatalysis, photocatalysis,

- and photothermal catalysis for removing air pollutants, *Appl. Mater. Today*, 2021, vol. 23, p. 100993.
40. Zanfoni, N., Avril, L., Imhoff, L., Domenichini, B., and Bourgeois, S., Direct liquid injection chemical vapor deposition of platinum doped cerium oxide thin films, *Thin Solid Films*, 2015, vol. 589, p. 246.
  41. Kibis, L.S., Svintsitskiy, D.A., Stadnichenko, A.I., Slavinskaya, E.M., Romanenko, A. V., Fedorova, E.A., Stonkus, O.A., Svetlichnyi, V.A., Fakhruddinova, E.D., Vorokhta, M., Šmíd, B., Doronkin, D.E., Marchuk, V., Grunwaldt, J.-D., and Boronin, A.I., In situ probing of Pt/TiO<sub>2</sub> activity in low-temperature ammonia oxidation, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, vol. 11, p. 250.
  42. Stakheev, A.Y., Shulga, Y.M., Gaidai, N.A., Telegina, N.S., Tkachenko, O.P., Kustov, L.M., and Minachev, K.M., New evidence for the electronic nature of the strong metal-support interaction effect over a Pt/TiO<sub>2</sub> hydrogenation catalyst, *Mendeleev Commun.*, 2001, vol. 11, p. 186.
  43. Colmenares, J.C., Magdziarz, A., Aramendia, M.A., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J., and Navio, J.A., Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution, *Catal. Commun.*, 2011, vol. 16, p. 1.
  44. Jiao, J., Wei, Y., Chi, K., Zhao, Z., Duan, A., Liu, J., Jiang, G., Wang, Y., Wang, X., Han, C., et al., Platinum nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> photonic crystals as highly active photocatalyst for the reduction of CO<sub>2</sub> in the presence of water, *Energy Technol.*, 2017, vol. 5, p. 877.
  45. Huang, H. and Leung, D.Y.C., Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *J. Catal.*, 2011, vol. 280, p. 60.
  46. Hyodo, T., Goto, T., Takamori, M., Ueda, T., and Shimizu, Y., Effects of Pt loading onto SnO<sub>2</sub> electrodes on CO-sensing properties and mechanism of potentiometric gas sensors utilizing an anion-conducting polymer electrolyte, *Sensors Actuators B Chem.*, 2019, vol. 300, p. 127041.
  47. Hyodo, T., Ishibashi, C., Matsuo, K., Kaneyasu, K., Yanagi, H., and Shimizu, Y., CO and CO<sub>2</sub> sensing properties of electrochemical gas sensors using an anion-conducting polymer as an electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 82, p. 19.
  48. Ramaiyan, K.P. and Mukundan, R., Editors' choice—review—recent advances in mixed potential sensors, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 037547.
  49. Dobrovolsky, Y., Leonova, L., and Vakulenko, A., Thermodynamic equilibria and kinetic reversibility of the solid electrolyte/electron conductor/gas boundary at low temperature, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 1017.
  50. Ahmad Fauzi, A.S., Hamidah, N.L., Sato, S., Shintani, M., Putri, G.K., Kitamura, S., Hatakeyama, K., Quitain, A.T., and Kida, T., Carbon-based potentiometric hydrogen sensor using a proton conducting graphene oxide membrane coupled with a WO<sub>3</sub> sensing electrode, *Sensors Actuators B Chem.*, 2020, vol. 323, p. 128678.
  51. Bouchet, R., Siebert, E., and Vitter, G., Polybenzimidazole-based hydrogen sensors II. Effect of the electrode preparation, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 3548.
  52. Rosini, S. and Siebert, E., Electrochemical sensors for detection of hydrogen in air: model of the non-Nernstian potentiometric response of platinum gas diffusion electrodes, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 2943.
  53. Maskell, W.C., Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors, *J. Phys. E.*, 1987, vol. 20, p. 1156.
  54. Molochas, C. and Tsiakaras, P., Carbon monoxide tolerant pt-based electrocatalysts for H<sub>2</sub>-PEMFC applications: Current Progress and Challenges, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 1127.
  55. Ye, S., CO-tolerant catalysts. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer London, p. 759–834.

УДК 544.653.2

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР И НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА PdNi И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2024 г. В. К. Кочергин<sup>a</sup>, Н. С. Комарова<sup>a</sup>, А. С. Коткин<sup>a</sup>, И. И. Ходос<sup>b</sup>, Р. А. Манжос<sup>a, \*</sup>,  
А. Г. Кривенко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Осипьяна, 6,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 11.04.2024 г.

Методом электрохимического диспергирования синтезированы наноконпозиты малослойных графеновых структур и наночастиц сплава PdNi. Показано, что химическая модификация композитов приводит к существенному повышению их электрокаталитической активности в реакции окисления метанола.

**Ключевые слова:** электрохимическое диспергирование металлов, сплав PdNi, малослойные графеновые структуры, реакция окисления метанола

DOI: 10.31857/S0424857024090021, EDN: OIBWYI

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF A COMPOSITE OF FEW-LAYER GRAPHENE STRUCTURES WITH PdNi ALLOY NANOPARTICLES AND ITS ELECTROCATALYTIC ACTIVITY IN THE OXIDATION OF METHANOL

© 2024 г. V. K. Kochergin<sup>a</sup>, N. S. Komarova<sup>a</sup>, A. S. Kotkin<sup>a</sup>, I. I. Khodos<sup>b</sup>, R. A. Manzhos<sup>a, \*</sup>,  
A. G. Krivenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, Russia

<sup>b</sup>Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,  
Moscow oblast, Russia

\*e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Received March 1, 2024; revised April 10, 2024; accepted April 11, 2024

Nanocomposites of few-layer graphene structures with PdNi alloy nanoparticles were synthesized using the electrochemical dispersion method. The chemical modification of composites was shown to lead to a significant increase in their electrocatalytic activity towards the methanol oxidation reaction.

**Keywords:** electrochemical dispersion of metals, PdNi alloy, few-layer graphene structures, methanol oxidation reaction

## ВВЕДЕНИЕ

Прямые метанольные топливные элементы (ПМТЭ) с протонообменными и анионообменными мембранами являются важным элементом широкого спектра химических источников энергии, и их исследованию и разработке экспериментальных образцов в последнее время уделяется большое внимание [1–3]. Однако одной из главных проблем практического использования ПМТЭ является особенность механизма реакции окисления метанола (РОМ), заключающаяся в неизбежном образовании ряда интермедиатов (ИМ), которые, как правило, прочно адсорбируясь на поверхности катализатора, подавляют его активность. В настоящее время в качестве электродных материалов анодного блока ПМТЭ в основном используются металлические или биметаллические наноструктуры, большая часть которых содержит платину в своем составе [4]. В то же время использование платины имеет такие существенные недостатки, как отравление катализатора СО, который является одним из ИМ электроокисления метанола, а также высокая стоимость и ограниченные ресурсы платины в природе. В качестве альтернативы платине были предприняты попытки использования палладия из-за меньших проблем отравления в РОМ [5]. Однако и для таких катализаторов накопление отравляющих веществ в ходе длительной эксплуатации является неизбежным и может значительно снизить их каталитическую эффективность [1, 2]. При поиске решения этой проблемы ПМТЭ в последнее время большое внимание стало уделяться исследованию наночастиц сплавов PdNi, наносимых на различные аллотропы углерода. Ряд авторов продемонстрировали, что добавление никеля к Pd [6, 7] повышает эффективность этого материала, что было объяснено, по аналогии со сплавами PtNi [8, 9], адсорбцией ионов  $\text{OH}^-$  на поверхности оксидов Ni, которые способствуют окислению и удалению СО с поверхности. Среди многочисленных способов синтеза таких структур в последние годы выделяется электрохимический подход. Интерес к исследованию именно этого метода обусловлен его относительной простотой, технологичностью, а также необходимостью разработки нового поколения катализаторов для ПМТЭ и других химических источников энергии. Кроме этого, преимущество такого подхода заключается как в возможности одностадийного получения наночастиц сплавов любого состава, так

и в способности путем варьирования условий проведения синтеза регулировать морфологию получаемых наносплавов [10, 11].

В настоящей работе методом электролизного распыления металлов и электрохимического расщепления графита впервые осуществлен одностадийный синтез нанокompозитов, представляющих из себя малослойные графеновые структуры (МГС), поверхность которых декорирована биметаллическими наночастицами PdNi. Было показано, что наилучшая электрокаталитическая активность исследованных композитов достигается в результате их химической модификации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали NaOH (“ч.д.а.”), KOH (“ч.д.а.”),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (“х.ч.”), графит марки GP-280, коммерческий катализатор Pt/Vulcan XC-72 (Pt/C) с массовым содержанием Pt, равным 40%. Синтез композитов осуществлялся при совмещении процессов электролизного распыления металла и электрохимического расщепления графита, инициируемых подачей импульсов напряжения амплитудой до 75 В, продолжительностью 2 мс, высокой скоростью нарастания  $<0.5$  мкс и частотой повторения 98 Гц на металлический  $\text{Pd}_{0.37}\text{Ni}_{0.63}$  (твердый раствор с весовым соотношением компонентов 1:1) и графитовый электроды. В результате происходило одновременное диспергирование электрода из сплава PdNi и электрохимическое расщепление графита с образованием малослойных графеновых структур, которые служат подложкой для осаждения частиц наносплава, что препятствует их агломерации и позволяет в одну стадию получить композитный катализатор PdNi/МГС. Описание установки и основных физических и химических процессов, характерных для синтеза МГС при расщеплении графита, приведены в [12]. Полученную суспензию нанокompозита очищали от следов электролита по близкой к стандартной методике, описанной в [12]. Далее предварительно обработанную ультразвуком суспензию PdNi/МГС делили на две равные части, одну из которых использовали для приготовления каталитических чернил с PdNi/МГС, а во второй добавляли раствор  $\sim 2\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выдерживали в течение  $\sim 2$  сут, после чего отделяли от кислоты и промывали дистиллированной водой на трековой мембране. Модифицированный таким образом

катализатор ( $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$ ) диспергировали в воде, доводя объем суспензии до первоначального.

Образцы для сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) готовили по методике, аналогичной приведенной в [13]. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия) и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония). Спектры РФЭС регистрировали с помощью Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия).

Каталитическую активность полученных композитов в РОМ оценивали в растворе  $1\text{M CH}_3\text{OH} + 0.1\text{M KOH}$  методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) с использованием потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия). Рабочим электродом служил диск из стеклоуглерода (СУ) диаметром 3 мм, запрессованный в полиэфирэфиркетон, на поверхность которого наносился катализатор, вспомогательным электродом – платиновая проволока, электродом сравнения –  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (нас.  $\text{KCl}$ )-электрод, все величины потенциалов ( $E$ ) пересчитаны и приведены в шкале обратимого водородного электрода (о.в.э.). Способ приготовления рабочих электродов для всех типов катализаторов не отличался от описанного в [13]. Загрузка катализаторов на СУ-электроде

составляла  $\sim 0.24\text{ мг/см}^2$  ( $\text{PdNi}/\text{МГС}$ ),  $\sim 0.12\text{ мг/см}^2$  ( $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$ ) и  $\sim 0.25\text{ мг/см}^2$  ( $\text{Pt}/\text{C}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение СЭМ- и ПЭМ-изображений  $\text{PdNi}/\text{МГС}$  и  $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$  (рис. 1а, 2а и 1б, 2б соответственно) указывает на существенное различие их морфологии. В случае  $\text{PdNi}/\text{МГС}$  поверхность МГС практически полностью покрыта рыхлым слоем частиц наносплава (рис. 1а), в то время как на рис. 1б можно различить отдельные листы графеноподобных структур с характерными латеральными размерами  $\sim 0.5\text{ мкм}$ .

ПЭМ-изображения и соответствующие электронограммы  $\text{PdNi}/\text{МГС}$  и  $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$  (рис. 2а и 2б соответственно) также свидетельствуют о существенном различии их морфологии. Для  $\text{PdNi}/\text{МГС}$  характерно наличие наночастиц с бимодальным распределением по размерам: веретенообразных частиц размером несколько десятков нанометров и многочисленных более мелких монокристаллических структур размером  $\sim 5\text{ нм}$ . Аналогичным образом на электронограмме можно выделить два типа дифракционных колец: дискретные кольца, соответствующие палладию, и диффузные, отвечающие наночастицам никеля размером порядка 5 нм. Измерения межплоскостных расстояний подтвердили, что более крупные частицы состоят в основном из  $\text{PdNi}$ , а мелкие – преимущественно из  $\text{Ni}$ . На ПЭМ-изображении образца  $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$  (рис. 2б) нет частиц размером  $\sim 5\text{ нм}$ . Как следует из анализа электронограммы

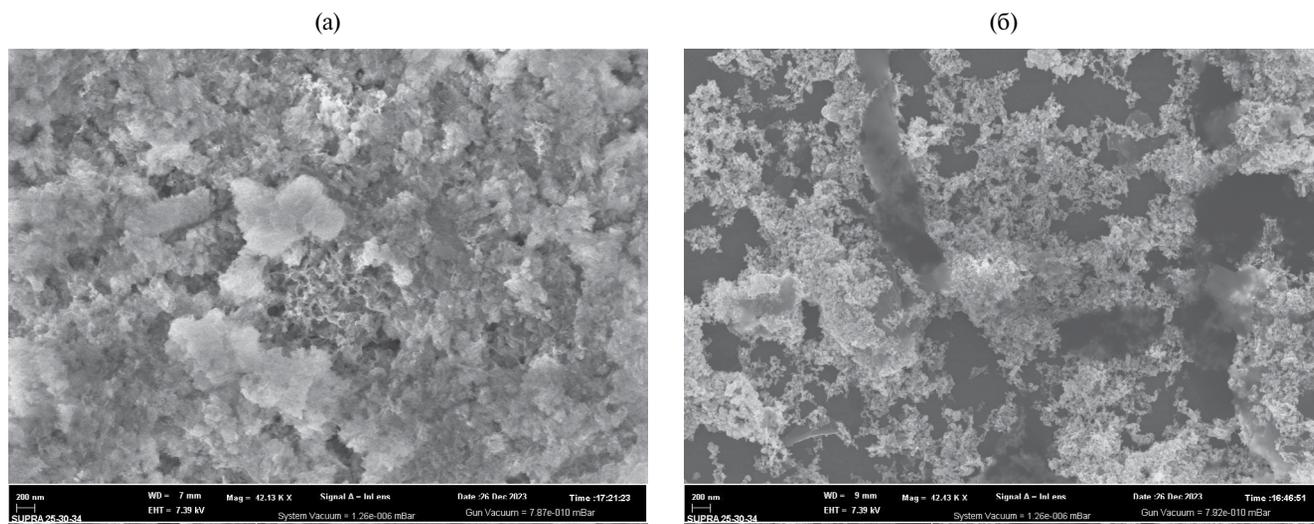
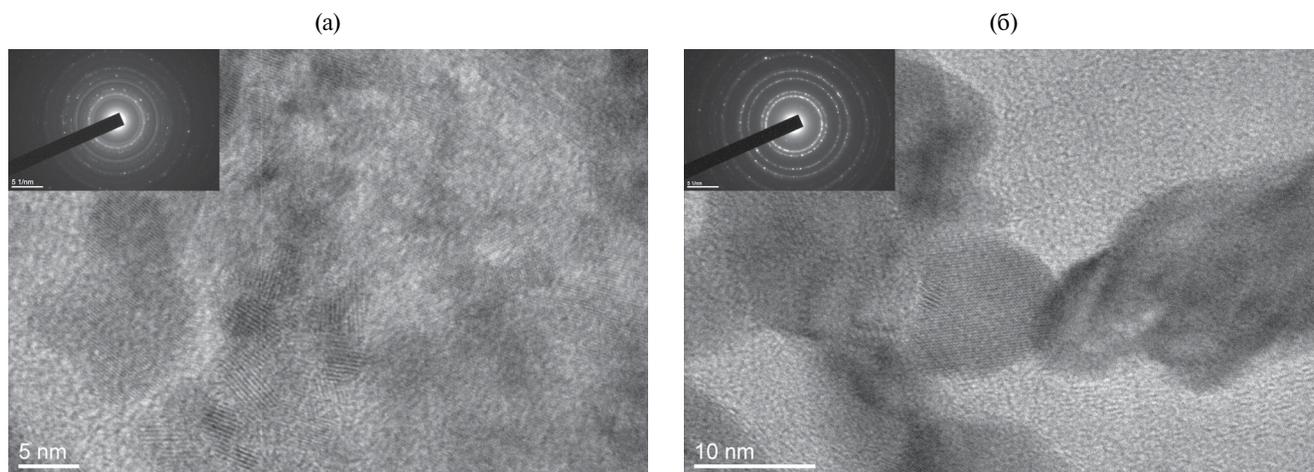


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов  $\text{PdNi}/\text{МГС}$  (а) и  $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$  (б).



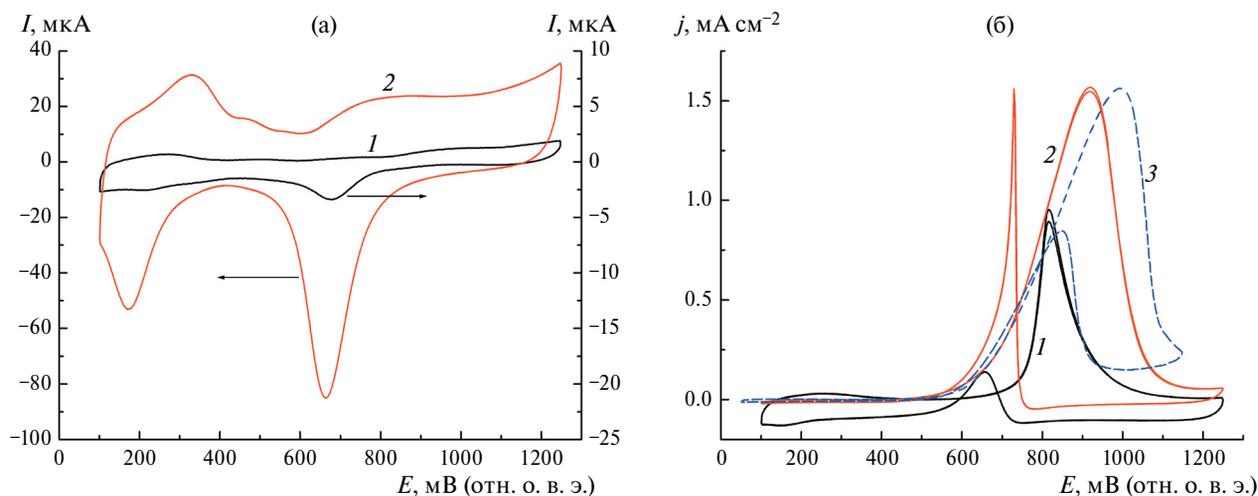
**Рис. 2.** ПЭМ-изображения образцов PdNi/МГС (а) и PdNi<sub>мод</sub>/МГС (б). На врезках приведены соответствующие электронограммы.

(врезка на рис. 2б), в образце не осталось Ni-наночастиц, присутствуют только частицы Pd с заметно меньшим, чем в исходном композите, содержанием Ni.

По данным РФЭС, содержание Pd и Ni в поверхностном слое образца PdNi/МГС составляет 2.8 и 5.5 ат. %, а на поверхности оставшихся после модификации металлических частиц в образце PdNi<sub>мод</sub>/МГС содержится только палладий (9.7 ат. %). Также из данных анализа следует, что содержание углерода и кислорода составляет, соответственно, 46.2 и 45.5 ат. % для PdNi/МГС и 53.2 и 37.1 ат. % для PdNi<sub>мод</sub>/МГС, т. е. после обработки кислотой содержание кислорода в катализаторе уменьшается на ~8%, что может быть обусловлено присутствием в образце PdNi/МГС

оксидов/гидроксидов никеля, которые растворяются в кислоте. Опираясь на приведенные данные по содержанию палладия в образцах, массу палладия в каталитическом слое на СУ-электродах можно оценить в 3 и 4 мкг для PdNi/МГС и PdNi<sub>мод</sub>/МГС соответственно.

Электрохимически активную площадь (ЭХАП) Pd оценивали по адсорбции кислорода из ЦВА-кривых, измеренных в деаэрированном растворе 0.1 М КОН в интервале потенциалов от 100 до 1250 мВ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с (рис. 3а), в предположении, что формирование монослоя кислорода на палладии завершается при потенциале 1250 мВ [14]. Оказалось, что ЭХАП палладия возрастает от ~0.02



**Рис. 3.** (а) ЦВА для PdNi/МГС (1) и PdNi<sub>мод</sub>/МГС (2), деаэрированный раствор 0.1 М КОН, 50 мВ/с. (б) Окисление метанола на PdNi/МГС (1), PdNi<sub>мод</sub>/МГС (2) и Pt/С (3), деаэрированный раствор 0.1 М КОН + 1 М СН<sub>3</sub>ОН, 50 мВ/с, 2000 об/мин.

до  $\sim 0.5 \text{ см}^2$ , т. е. в  $\sim 25$  раз, после обработки катализатора в серной кислоте.

Реакцию окисления метанола исследовали при вращении электрода со скоростью 2000 об/мин для устранения диффузионных ограничений. Обнаружено определенное увеличение плотности тока РОМ (тока, отнесенного к ЭХАП Pd) в  $\sim 1.7$  раза после выдерживания PdNi/МГС в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3б). В табл. 1 приведены значения ЭХАП, удельной ЭХАП, потенциала начала окисления метанола, потенциала и плотности тока пика окисления метанола на анодном ходе развертки потенциала. Как можно видеть, по плотности тока окисления метанола образец PdNi<sub>мод</sub>/МГС сопоставим с коммерческим Pt/C-катализатором, а по потенциалу начала окисления несколько превосходит данный платиновый катализатор. Совокупность полученных результатов позволяет предположить по аналогии с работой [11], что в результате модификации PdNi/МГС происходит трансформация относительно больших наночастиц сплава в своеобразные core-shell структуры, состоящие из ядра PdNi, покрытого оболочкой пористого Pd. Интересно отметить принципиальное отличие электрохимических характеристик синтезированных наноконкомпозитов от свой-

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность использования метода электрохимического диспергирования сплавов, совмещенного с электрохимическим расщеплением графита, для получения в одностадийном процессе малослойных графеновых структур, декорированных частицами наносплава PdNi. Исследована каталитическая активность синтезированного композита в реакции окисления метанола до и после его обработки раствором серной кислоты. Показано, что такая обработка позволяет получить катализатор реакции окисления метанола, не уступающий по активности коммерческому Pt/C-катализатору.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания 124013000692-4 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zuo, Y., Sheng, W., Tao, W., and Li, Z., Direct methanol fuel cells system—A review of dual-role electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, vol. 114, p. 29.
- Kaur, A., Kaur, G., Singh, P.P., and Kaushal, S., Supported bimetallic nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 15820.
- Tong, Y., Yan, X., Liang, J., and Dou, S. X., Metal-based electrocatalysts for methanol electro-oxidation: Progress, opportunities, and challenges, *Small*, 2021, vol. 17, p. 1904126.
- Burhan, H., Cellat, K., Yilmaz, G., and Şen, F., Chapter 3 - Direct methanol fuel cells (DMFCs), In: Akay, R.G., Yurtcan, A.B. editors, *Direct liq. Fuel cells. Academic Press*, 2021, p. 71.
- Yang, H., Geng, L., Zhang, Y., Chang, G., Zhang, Z., Liu, X., Lei, M., and He, Y., Graphene-templated synthesis of palladium nanoplates as novel electrocatalyst for direct methanol fuel cell, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 466, p. 385.
- Amin, R.S., Abdel Hameed, R.M., El-Khatib, K.M., and Elsayed Youssef, M., Electrocatalytic activity of nanostructured Ni and Pd–Ni on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 2026.

**Таблица 1.** Величины ЭХАП, потенциал начала окисления, потенциал и плотность тока пика окисления метанола на анодном ходе развертки потенциала

Образец	ЭХАП, см <sup>2</sup>	ЭХАП <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	$E_{\text{н.о.}}$ , мВ	$E_{\text{п}}$ , мВ	$j_{\text{п}}$ , мА/см <sup>2</sup>
PdNi/МГС	0.02	$0.7 \pm 0.2$	600	815	0.9
PdNi <sub>мод</sub> /МГС	0.51	$12.5 \pm 4$	500	920	1.55
Pt/C	1.27	$18.0 \pm 6$	550	955	1.55

Примечание. ЭХАП<sub>уд</sub> – истинная площадь поверхности палладия или платины, отнесенная к массе металла,  $E_{\text{н.о.}}$  – потенциал начала окисления,  $E_{\text{п}}$  – потенциал пика,  $j_{\text{п}}$  – плотность тока пика (ток пика, отнесенный к ЭХАП).

ств нанопроволок, получаемых методом лазерной абляции из аналогичного по составу сплава PdNi в сверхтекущем гелии [15]. В последнем случае ЭХАП палладия была близка к 0, однако электрохимическое поведение нанопроволок полностью соответствовало палладию, что было объяснено отсутствием влияния тонкого слоя Ni на кинетику электронного переноса материнского Pd.

7. Calderón, J.C., Nieto-Monge, M.J., Pérez-Rodríguez, S., Pardo, J.I., Moliner, R., and Lázaro, M.J., Palladium–nickel catalysts supported on different chemically-treated carbon blacks for methanol oxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 19556.
8. Lu, S., Li, H., Sun, J., and Zhuang, Z., Promoting the methanol oxidation catalytic activity by introducing surface nickel on platinum nanoparticles, *Nano Res.*, 2017, vol. 11, p. 2058.
9. Park, K.-W., Choi, J.-H., Kwon, B.-K., Lee, S.-A., Sung, Y.-E., Ha, H.-Y., Hong, S.-A., Kim, H., and Wieckowski, A., Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation, *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, p. 1869.
10. Фаддеев, Н.А., Куриганова, А.Б., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В. Электроактивные материалы на основе палладия для экологического катализа. Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 507. С. 59. [Faddeev, N.A., Kuriganova, A.B., Leont'ev, I.N., and Smirnova, N.V., Palladium-based electroactive materials for environmental catalysis, *Dokl. Phys. Chem.*, 2022, vol. 507, p. 139.]
11. Pavlets, A.S., Alekseenko, A.A., Tabachkova, N.Yu., Safronenko, O.I., Nikulin, A.Yu., Alekseenko, D.V., and Guterman, V.E., A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 5355.
12. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин, В.К., Малков, Г.В., Тарасов, А.Е., Пивень, Н.П. Плазмоэлектрохимический синтез малослойных графеновых структур для модификации эпоксидного связующего. *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. С. 243. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Malkov, G.V., Tarasov, A.E., and Piven, N.P., Plasma electrochemical synthesis of few-layer graphene structures for modification of epoxy binder, *High Energy Chem.*, 2019, vol. 53, p. 254.]
13. Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Khodos, I.I., and Krivenko A.G., One-step synthesis of nitrogen-doped few-layer graphene structures decorated with  $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$  nanoparticles for highly efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Mendeleev Commun.*, 2022, vol. 32, p. 494.
14. Podlovchenko, V.I., Maksimov, Yu.M., Volkov, D.S., and Evlashin, S.A., Codeposition of Pd and Pb and electrocatalytic properties of their composite, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 858, p. 113787.
15. Манжос, Р.А., Кочергин, В.К., Кривенко, А.Г., Ходос, И.И., Карабулин, А.В., Матюшенко В.И. Окисление формальдегида на PdNi-нанонитях, синтезированных в сверхтекучем гелии. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 554. [Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Krivenko, A.G., Khodos, I.I., Karabulin, A.V., and Matyushenko, V.I., Oxidation of formaldehyde on PdNi nanowires synthesized in superfluid helium, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol.

УДК 544.653

## ЕДИНИЧНАЯ ЯЧЕЙКА ВОДОРОДНО-ВАНАДИЕВОГО ПРОТОЧНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТЬЮ РАЗРЯДА

© 2024 г. О. И. Истакова<sup>a</sup>, Д. В. Конев<sup>a, b, \*</sup>, Д. О. Толстель<sup>c</sup>, Е. А. Рубан<sup>a, b</sup>, М. С. Красикова<sup>a</sup>, М. А. Воротынцев<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>c</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 12.04.2024 г.

В работе исследован проточный химический источник тока, мембранно-электродный блок которого представляет собой гибрид газодиффузионного анода водородно-воздушного топливного элемента (ТЭ) и катода ванадиевой проточной редокс-батареи (ВПРБ), работающего за счет циркуляции сернокислого раствора солей ванадия в степени окисления +4 и +5 через пористый углеродный материал:

(Pt–C)H<sub>2</sub>|Nafion|VO<sub>2</sub><sup>+</sup>(C). Концепция одородно-ванадиевой проточной батареи (ВВПБ) была предложена ранее (2013 г.) в качестве альтернативы ВПРБ для решения задач накопления/производства электроэнергии в накопителях большой емкости, однако ее практическая реализация до настоящего времени ограничена единичными ячейками с активной площадью не более нескольких десятков см<sup>2</sup>. Целью настоящей работы являлись выявление и минимизация факторов, ограничивающих удельную мощность разряда такого гибрида – по этому показателю ВВПБ уступают как водородно-воздушным ТЭ, так и ВПРБ, несмотря на сочетание их более обратимых полуэлементов. Объектом исследования выступала ячейка с мембранно-электродным блоком 2 см × 2 см, оснащенная капилляром Луггина со стороны ванадиевого электролита. С использованием шестизлектродной схемы подключения ячейки выполнены измерения вольт-амперных характеристик, включая поляризации отдельных полуэлементов при варьировании скорости циркуляции ванадиевого электролита и материала катода (углеродные войлоки толщиной 4.6 и 2.5 мм, а также углеродная бумага). Установлено, что вклад водородного газодиффузионного электрода в полное сопротивление ячейки ВВПБ постоянному току вдвое превышает таковой для проточного ванадиевого катода. В работе получена рекордно высокая удельная мощность разряда: 0.75 Вт см<sup>-2</sup>, при этом в качестве материала катода использован коммерчески доступный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 2.5 EA-TA без дополнительной модификации поверхности.

**Ключевые слова:** водородно-ванадиевая проточная батарея, пленочный капилляр Луггина, поляризация полуэлементов, рекордная мощность разряда, углеродный катод без предобработки

DOI: 10.31857/S0424857024090033, EDN: OIAMAА

# SINGLE CELL HYDROGEN-VANADIUM FLOW BATTERY OF HIGH SPECIFIC DISCHARGE POWER

© 2024 г. О. I. Istakova<sup>a</sup>, D. V. Konev<sup>a, b, \*</sup>, D. O. Tolstel<sup>c</sup>, E. A. Ruban<sup>a, b</sup>, M. S. Krasikova<sup>a</sup>, M. A. Vorotyntsev<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>b</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>c</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

\*e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

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

Received December 14, 2023; revised April 10, 2024; accepted April 12, 2024

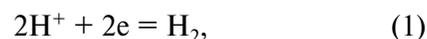
Hybrid flow chemical power source: (Pt–C)H<sub>2</sub>|Nafion|VO<sub>2</sub><sup>+</sup>(C) has been studied where the membrane-electrode assembly combines the gas-diffusion anode of hydrogen-air fuel cell (FC) and the cathode of vanadium redox flow battery (VRFB). Concept of such a hydrogen-vanadium flow battery (HVFB) had been proposed earlier (in 2013) as an alternative to VRFB, also designed for large-scale electrical energy storage but its practical implementation has so far been limited to single cells having the active area within several tens of cm<sup>2</sup>. The goal of this work has been to establish the factors limiting the specific discharge power of such hybrid. HVFB cells which is inferior to both hydrogen-air FC and VRFBs, even though the HVFB cell represents a combination of their more reversible half-cells. The object of the study has been a cell of 2cm × 2cm membrane-electrode assembly equipped with Luggin's capillary on the vanadium electrolyte side. Measurements of the current-voltage characteristics of the cell as a whole as well as the polarizations of its half-cells have been performed with the use of the six-electrode scheme of the cell connection for various circulation rates of the vanadium electrolyte and cathode materials (carbon felts 4.6 or 2.5 mm thick as well as carbon paper). It has been established that the contribution of the hydrogen gas diffusion electrode to the total DC resistance of the HVFB cell is twice that of the flow-through vanadium cathode. A record high specific discharge power has been achieved: 0.75 W cm<sup>-2</sup>, for the cell based on the commercially available material, Sigracell GFD 2.5 EA carbon felt, as the cathode material, without its special surface modification.

**Keywords:** hydrogen-vanadium flow battery, Luggin's capillary of film type, half-cell polarization, record discharge power, carbon cathode without pretreatment

## ВВЕДЕНИЕ

Первой работой, предложившей мембранно-электродный блок водородно-ванадиевой проточной батареи (**ВВПБ**) для решения задач накопления энергии большого масштаба, следует считать публикацию 2013 г. [1]. В качестве обоснования интереса к этой системе авторы указывают снижение вдвое количества наиболее дорогого компонента – ванадия – по сравнению с гораздо более развитой к тому времени технологией полностью ванадиевых проточных редокс-батареями (**ВПРБ**). Первый вариант ячейки ВВПБ (в терминологии авторов – регенерируемый водородно-ванадиевый топливный элемент) был испытан с использованием коммерческих мембранно-электродных блоков (**МЭБ**) метанольно-воздушных топливных элементов, содержащих каталитические слои на обоих электродах. На отрицательном электроде протекала реакция выделения (заряд) или окисления (разряд) газообразного водорода, на положительном – работала редокс-пара ванадил/ванадат (VO<sup>2+</sup>/VO<sup>2+</sup>),

находящаяся в подаваемом в электродное пространство серноокислом электролите:



Ячейка в предложенной авторами конфигурации давала малые разрядные токи (<15 мА/см<sup>2</sup>) вследствие гидрофобности каталитического слоя на положительном электроде. Замена положительного электрода на негидрофобизированную углеродную бумагу позволила повысить разрядную мощность до 120 мВт/см<sup>2</sup>. Такая оптимизированная конструкция в режиме заряда/разряда показала эффективность по энергии (КПД заряд/разрядного цикла) до 60% при плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>. В заключении авторы прогнозировали возможность улучшения этих характеристик за счет оптимизации различных элементов МЭБ – в основном увеличения смачиваемости ванадиевого электрода.

Действительно, за прошедшее с тех пор десятилетие появились работы по ВВПБ, в которых данная комбинация электродных реакций более детально изучалась в ячейках с единичными МЭБ на предмет оптимизации различных ее элементов. Краткая характеристика работ [2–18] в отношении ряда ключевых параметров водородно-ванадиевых ячеек приведена в табл. 1 дополнительных материалов (SI). Анализ основных публикаций по теме показывает, что вплоть до настоящего времени экспериментальные исследования ограничены лабораторными установками малого масштаба – с габаритной площадью МЭБ, не превышающей 25 см<sup>2</sup>. Наиболее сильно на величину разрядной мощности таких ячеек повлияла оптимизация положительного электрода, находящегося в контакте с раствором электролита. Благодаря использованию в его составе углеродных материалов с развитой поверхностью (углеродных нанотрубок, графенов, металлических частиц [5, 6, 8, 11, 12]) и интенсификации подачи электролита, удалось получить удельные мощности от 452 до 645 мВт/см<sup>2</sup>. В то же время мощность и эффективность заряд-разрядного цикла оказались мало зависящими от загрузки платины на аноде [13] и степени увлажнения пропускаемого через него газа, что вполне согласуется с гораздо более высоким током обмена реакции окисления/выделения водорода на каталитических слоях Pt–C, которые используются в составе анода в большинстве исследований водородно-ванадиевых ячеек. Малый эффект увлажнения объясняется тем, что в отличие от водородно-воздушных топливных элементов МЭБ ВВПБ функционирует в постоянном контакте с водным раствором ванадиевого электролита, что предотвращает потерю проводимости мембраны вследствие пересыхания.

Отметим, что экономические аспекты применения ВВПБ по сравнению с ВПРБ вынесены в качестве объекта исследования только в одной работе 2015 г. [2]. Ее основные выводы состоят в том, что капитальные затраты на ВВПБ ниже таковых для ВПРБ, причем основная выгода достигается за счет “экономии” половины ванадия на 1 кВт ч запасаемой энергии. Эта выгода перекрывает затраты на использование платинового катализатора на аноде, а также систему компримирования и хранения водорода, что обуславливает перспективы водородно-ванадиевого накопителя по сравнению с полностью ванадиевым. Следует учитывать, что при анализе [2] не были учтены требования к чистоте сырья (как

правило, пентаоксида ванадия) для производства электролита ВПРБ. Для полностью ванадиевой системы они достаточно высоки [19], в особенности по отношению к примесям сопутствующих металлов, способных снизить перенапряжение выделения водорода на отрицательном электроде – основной источник фарадеевской разбалансировки полностью ванадиевой системы. При замене редокс-пары  $V^{2+}/V^{3+}$  на  $H_2/H^+$  побочный процесс выделения  $H_2$  становится целевым, что может дать дополнительный экономический эффект для ВВПБ за счет применения ванадиевого сырья без дополнительной очистки.

В последнее время интерес к ячейкам, сочетающим водородный и ванадиевый полуэлементы, проявлен с новой точки зрения – применения их в качестве вспомогательных систем для поддержания баланса редокс-форм ванадия в электролите полностью ванадиевых батарей [17, 18], однако процесс поиска более эффективных компонентов МЭБ и их конфигурации также продолжается [12, 13]. В настоящее время выбор стратегии поиска, по всей видимости, основан на общих представлениях о необходимости достижения компромисса между развитием поверхности катода, повышением ее активности (константы скорости электронного переноса) в отношении протекающей на ней электрохимической реакции пары ванадил/ванадат, обеспечения доступности этой поверхности для подвода и отвода ее компонентов. Мы не обнаружили публикаций, посвященных непосредственному экспериментальному анализу распределения внутреннего сопротивления по компонентам МЭБ ВВПБ и протекающим в них процессам – с момента выхода публикации [3] в 2016 г., в которой авторы определяли эффективность функционирования водородного и ванадиевого полуэлементов методом спектроскопии электрохимического импеданса при напряжении разомкнутой цепи. Предложенный авторами [3] подход, предполагающий организацию ионного контакта внешнего электрода сравнения с мембраной в составе ячейки, оказался нам плодотворным. Поэтому – целью настоящей работы является определение наиболее значимых факторов, ограничивающих мощность разряда ячейки ВВПБ и определение путей дальнейшего повышения ее разрядных и циклических характеристик.

## КОНСТРУКЦИЯ ЯЧЕЙКИ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Конструкция разрядной ячейки показана на рис. 1а. Ячейка включает в себя концевые пластины (1) с прокладками-изоляторами из перфторированного каучука (2), прижимающие наборные токосъемные узлы (3–5 со стороны водородного электрода и 3, 4, 8 со стороны проточного ванадиевого) к рамкам-ограничителям электродных пространств (6) со вложенными во внутренние полости электродами (7) и разделяющей их мембраной (9). В состав токосъемного узла входят прокладка из углеродной фольги (3), металлический токоподвод (4) и графитовые токосъемные пластины (5, 8), находящиеся в непосредственном контакте с электродами (7) и пропускаемыми через них средами. Электрод 7а со стороны ванадиевого полуэлемента представляет собой войлочный мат или набор листов углеродной бумаги, 7б – водородный газодиффузионный электрод.

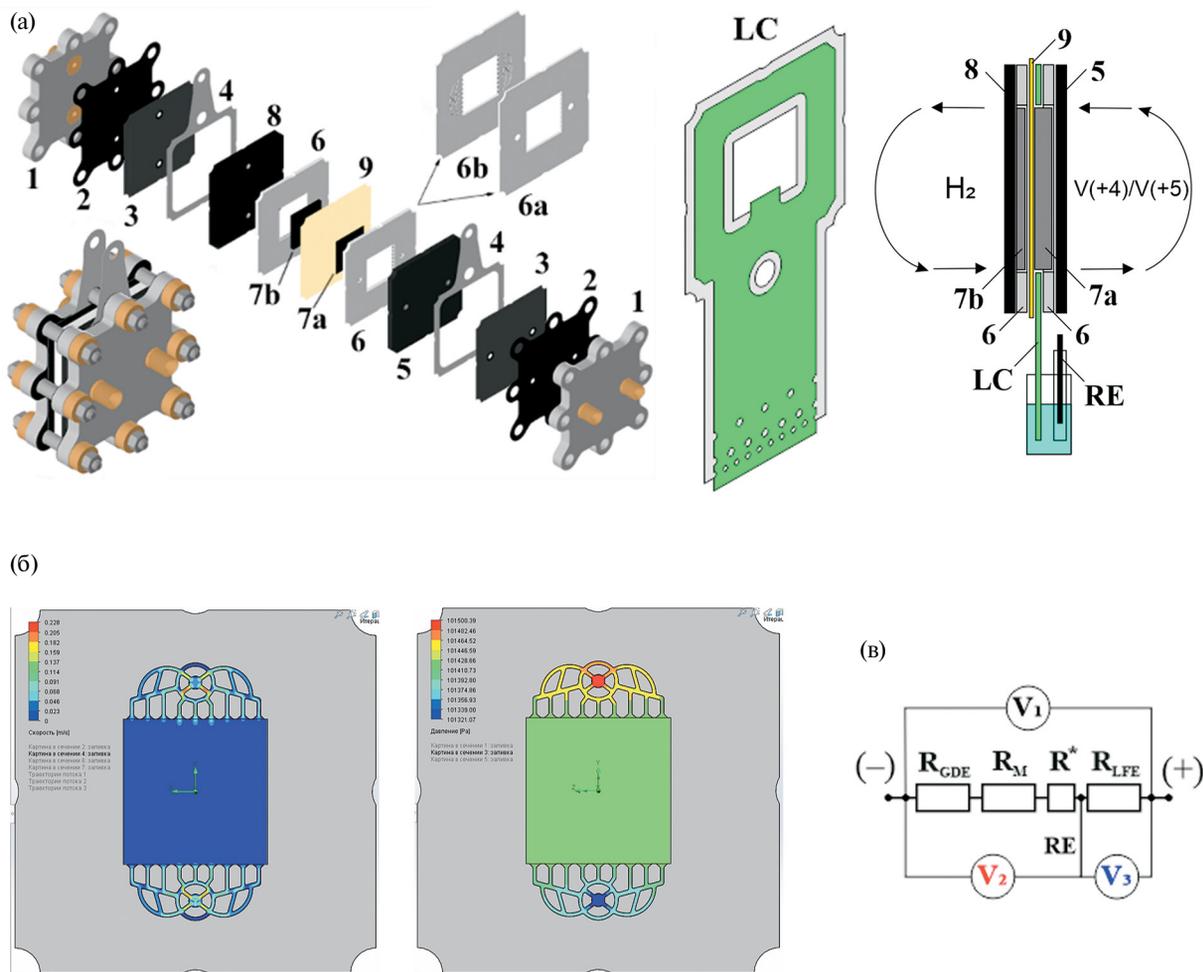
МЭБ ячейки состоит из углеродной бумаги с каталитическим слоем Pt-C на аноде, на катоде используется углеродный войлок (CF) или углеродная бумага (CP). Катодное и анодное пространства разделены перфторированной сульфокатионообменной мембраной. В составе мембранно-электродного блока использовался тонкопленочный капилляр Луггина (LC), представляющий собой ламинированную с обеих сторон и по периферии полосу катионообменной мембраны в  $H^+$ -ионной форме, имеющую неизолированные выходы в электродное пространство и во внешнюю емкость с раствором серной кислоты для подключения электрода сравнения (RE). На рис. 1а мембрана в составе LC показана зеленым цветом, покрывающая ее пленка – серым. Общая толщина капилляра составляет ~ 300 мкм, в конструкции ячейки его располагали между мембраной и ограничителем пространства катода 6, обеспечивая тем самым ионный контакт RE с примембранной поверхностью жидкостного проточного катода (показано на схеме поперечного сечения ячейки рис. 1а).

Распределение потока ванадиевого электролита через пористый углеродный катод в ячейке обеспечивается разветвленными каналами, изготовленными в рамке-ограничителе электродного пространства 6. Она состоит из двух листов изолирующего материала (ПТФЭ или ПВХ), на поверхности каждого из которых выполнена фрезеровка. Полученные таким образом детали

6а и 6б склеены фрезерованными каналами вовнутрь. Конфигурация каналов, соединяющих входное и выходное отверстия контура циркуляции электролита с квадратным электродным пространством  $2 \times 2$  см в центре детали, показана на рис. 1б. Выбор этой конфигурации основан на результатах моделирования течения жидкости в приложении Solid Works Flow Simulation, входящем в состав инженерного ПО SolidWorks. На рис. 1б цветовой заливкой показаны результаты такого моделирования для выбранной геометрии каналов. Градиентная цветовая заливка отражает распределение линейной скорости потока и давления при объемной скорости циркуляции электролита 10 мл/мин, демонстрируя достигнутую равномерность этих величин в пределах жидкостного проточного электрода.

Подача водорода на газодиффузионный анод осуществлялась посредством его циркуляции через увлажняющий резервуар при помощи перистальтического насоса со скоростью 300 мл/мин. При этом убыль водорода в ходе разряда и его генерация на электроде в процессе заряда компенсировались присоединением газового объема резервуара к генератору водорода (ГВЧ-36А, Химэлектроника) и гидрозатвору, соединенному с атмосферой. Таким образом, в резервуаре поддерживается постоянное избыточное давление водорода ~20 мбар независимо от того, потребляется или генерируется водород на ячейке в ходе измерений.

Сернокислый ванадиевый электролит состава 1M  $VOSO_4$  в 2.76 M  $H_2SO_4$  готовили из трехводного сульфата ванадила  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  (>97%, Реахим), растворяя навеску соли в предварительно приготовленном растворе 3 M серной кислоты (“х.ч.”, Сигма Тек) до достижения заданного объема раствора. Соотношение соединений ванадия (+4) и (+5) варьировали, осуществляя пропускание заряда нужной величины через электролит, циркулирующий через катодное отделение вспомогательной ячейки ВВПБ аналогичной конструкции. Состав электролита в отношении общего содержания ванадия и сульфат-анионов во всех экспериментах отвечал вышеуказанному, поэтому далее он упоминается как ванадиевый электролит без указания концентраций компонентов. При измерениях использовали объем электролита 15 мл, его подачу в ячейку осуществляли перистальтическим насосом в диапазоне объемных скоростей 10...120 мл/мин, подбирая расход так, чтобы на электродных материалах различной толщины линейная скорость



**Рис. 1.** (а) Конструкция ячейки ВВПБ с капилляром Луггина в изометрической проекции и поперечное сечение ее МЭБ, см. расшифровку обозначений в тексте; (б) схема распределительных каналов подачи электролита в рамках ограниченных электродных пространств 6, цветовая шкала показывает расчетное распределение линейной скорости течения электролита (слева) и давления (справа); (в) составляющие внутреннего сопротивления МЭБ ячейки прохождению постоянного тока  $R_{МЕА}$  ячейки и схема ее подключения к потенциостату при электрохимических измерениях.

движения среды через катод оказывалась одинаковой.

Подготовка компонентов МЭБ к измерениям включала в себя нанесение каталитического слоя из водно-ацетоновой суспензии катализатора РМ-40 (Прометей) с иономером Nafion DE-1021 (DuPont) в соотношении  $m(\text{Nafion})/m\text{C} = 0.7$  на поверхность углеродной бумаги Freudenberg H24C3 (Freudenberg Performance Materials) при температуре 100°C на установке Prism VT Coater (Ultrasonic Systems) с последующим горячим прессованием к мембранам Nafion 211 и 212 (DuPont) непосредственно после их извлечения из защитной пленки (без дополнительной обработки). Углеродные материалы проточного катода (Sigracell GFD 2.5 EA-TA, Sigracell GFD 4.6 EA-TA или CP Sigracet 39AA, SGL Carbon)

вырезали в форме квадратов  $2 \times 2$  см, подвергали ультразвуковой обработке в ацетоне (для удаления разрушенных волокон с границ отреза) и водном растворе 3 М серной кислоты, после чего применяли при сборке ячейки. Процедуры термической активации поверхности для повышения ее гидрофильности не применялись, однако для CF такая обработка предусмотрена производственным циклом. Характеристики материалов катода приведены в табл. 2 SI (дополнительных материалов к статье).

Электрохимические измерения выполняли при комнатной температуре на потенциостате SmartStat PS-50 под управлением ПО SmartSoft (Electrochemical Instruments), конструкция которого допускает использование в измерениях нескольких потенциометрических цепей.

Подключение к ячейке осуществляли по схеме, указанной на рис. 1в, что позволяло разделять общее падение напряжения на ячейке при пропуске тока (измеряемое потенциометром  $V_1$ ) на поляризационные характеристики положительного и отрицательного полуэлементов (измерения в цепях  $V_2$  и  $V_3$ ). Последние измерялись относительно Ag/AgCl-электрода сравнения с насыщенным раствором KCl, его потенциал составляет 0.198 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). На рис. 1в показана структура внутреннего сопротивления МЭБ ячейки прохождению постоянного тока ( $R_{\text{МЕА}}$ )

$$R_{\text{МЕА}} = R_{\text{ГДЕ}} + R_{\text{М}} + R^* + R_{\text{ЛФЕ}}, \quad (3)$$

где  $R_{\text{ГДЕ}}$  и  $R_{\text{ЛФЕ}}$  – сопротивления газодиффузионного анода и жидкостного проточного электрода (включая составляющие омической и фарадеевской природы) соответственно,  $R_{\text{М}}$  – сопротивление мембраны в составе МЭБ,  $R^*$  – некоторая часть сопротивления катодного полуэлемента, обусловленная наличием изолирующей прокладки между мембраной капилляра и мембраной, разделяющей полуэлементы. Из геометрических соображений (толщина ламинирующей пленки ~80 мкм, толщина катодного полуэлемента для разных электродных материалов – от 1.8 до 3.3 мм) величина  $R^*$  составляет от 2 до 4 % от  $R_{\text{ЛФЕ}}$ , поэтому при дальнейшем обсуждении результатов принимается, что в цепи  $V_2$  регистрируется падение напряжения на сопротивлении  $R_{\text{ГДЕ}} + R_{\text{М}}$ , а в цепи  $V_3$  – на  $R_{\text{ЛФЕ}}$ .

Детали процедур электрохимических измерений при снятии поляризационных и разрядных характеристик обсуждаются при изложении их результатов в соответствующем разделе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Поляризационная характеристика водородного полуэлемента*

Вопрос выбора состава каталитического слоя на газодиффузионном электроде и способа его соединения с мембраной в гибридной газожидкостной ячейке требует особого внимания, поскольку для обеспечения должного уровня и воспроизводимости характеристик использования “классических” для водородно-воздушных ТЭ составов и методов нанесения может оказаться недостаточно из-за специфики функционирования в контакте с жидким электролитом. Поэтому была проведена серия измерений

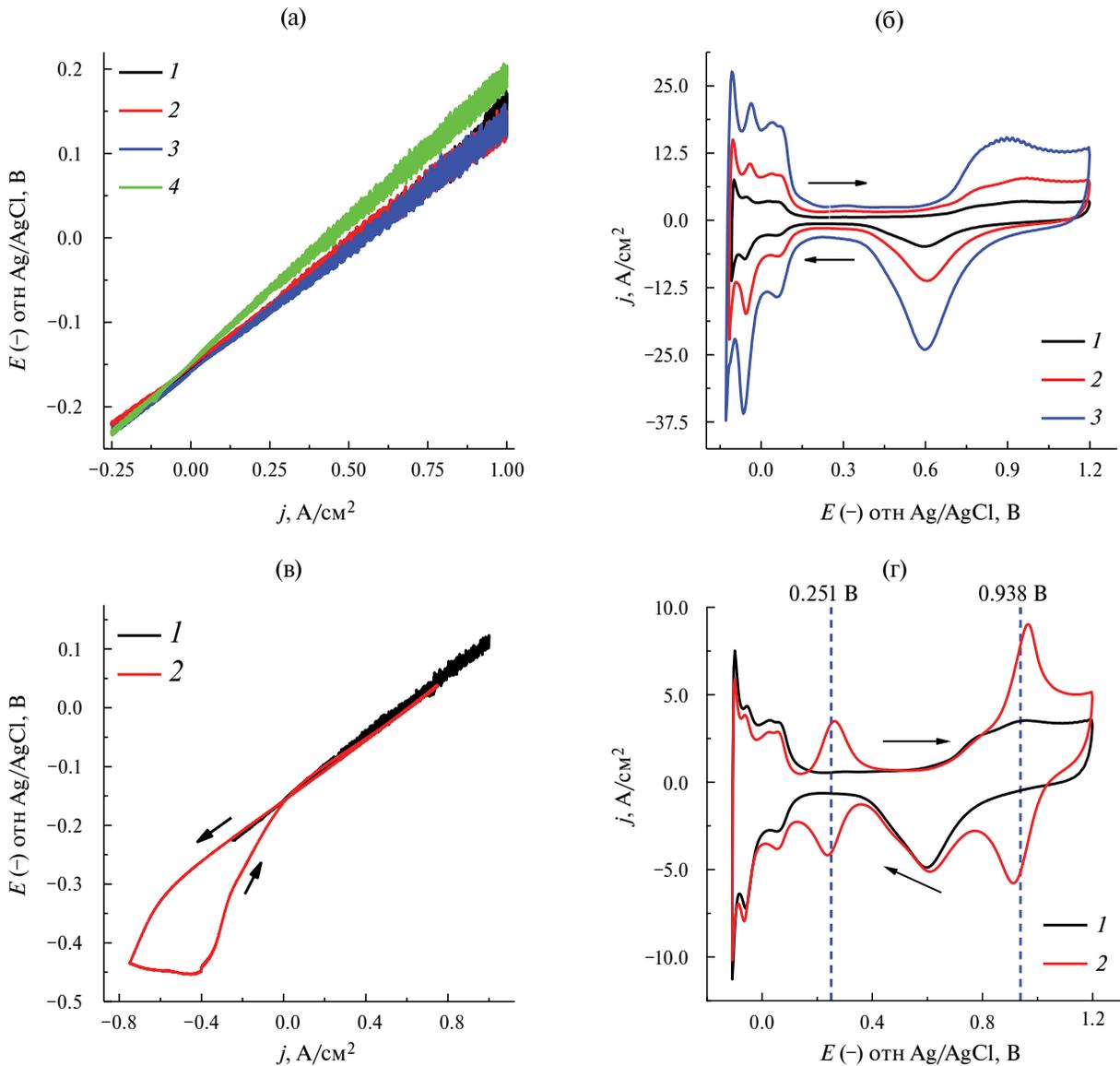
поляризационных характеристик водородного анода, имеющего разную загрузку платины и толщину мембраны. Измерения выполнялись при подаче на проточный катод раствора 3 М серной кислоты без соединений ванадия; в дополнение к ним проводили оценку электрохимически активной площади поверхности катализатора (ЭХАП) по пикам электрохимической десорбции водорода методом циклической вольтамперометрии. При этом анод находился в инертной атмосфере аргона (рис. 2). Аналогичные измерения были выполнены и после замены раствора серной кислоты на ванадиевый электролит, предварительно подготовленный электролизом исходного раствора сульфата ванадила до эквивалентного соотношения ванадил- и ванадат-катионов.

Сопоставление наклонов поляризационных характеристик рис. 2а свидетельствует, во-первых, об их “омическом” характере во всех исследованных комбинациях компонентов МЭБ, а во-вторых – об отсутствии зависимости поляризационного сопротивления анода от загрузки платины в достаточно широких пределах. То обстоятельство, что переход от мембраны Nafion 211 к Nafion 212, имеющей вдвое большую толщину, вызвал относительно небольшое изменение поляризационного сопротивления (рис. 2а), говорит о преобладающем вкладе ионного транспорта в пределах каталитического слоя Pt–С. В сочетании с закономерным ростом ЭХАП с увеличением загрузки платины это свидетельствует о локализации реакций окисления/выделения водорода в достаточно тонкой примембранной области каталитического слоя. Поскольку большая загрузка платины на практике отвечает большей толщине каталитического слоя (больше циклов напыление/сушка каталитических “чернил”), этот тонкий слой включает в себя близкое количество катализатора во всех образцах анодного материала. В соответствии с этим заключением в дальнейших экспериментах были использованы МЭБ, имеющие анод с низкой загрузкой платины (0.226 мг/см<sup>2</sup>) в комбинации с мембраной Nafion 211.

Можно ожидать, что переход от раствора серной кислоты к ванадиевому электролиту на катоде вызовет проникание катионов ванадия на анод. Результаты циклической вольтамперометрии отрицательного полуэлемента в атмосфере аргона (рис. 2г) действительно обнаруживают появление ионов ванадия в его составе, о чем свидетельствуют характерные волны в областях

потенциалов редокс-пар  $V^{3+}/VO^{2+}$  (0.337 В по СВЭ) и  $VO^{2+}/VO_2^+$  (0.99 В по СВЭ) [5, 20]. Наблюдаемые на опыте формальные потенциалы редокс-переходов смещены относительно указанных стандартных потенциалов из-за более высокой кислотности электролита; тем не менее они обнаруживают близкое по величине различие между собой (0.662 В для стандартных потенциалов редокс-пар и 0.687 В – для

формальных, по данным рис. 2г (полусуммы потенциалов пиков на прямом и обратном ходе развертки потенциала)). Отметим, что пики электрохимической адсорбции/десорбции водорода в присутствии соединений ванадия не обнаруживают тенденции к снижению ЭХАП или ее каталитической активности в реакции окисления/выделения водорода.



**Рис. 2.** Поляризационные характеристики отрицательного полуэлемента ячейки ВВПБ (а, в), полученные гальванодинамическим методом (50 мА/с) при скорости циркуляции сред  $H_2$  – 300 мл/мин, 3 М  $H_2SO_4$  – 120 мл/мин (а), 3 М  $H_2SO_4$  и ванадиевого электролита с эквивалентным содержанием ванадил- и ванадат-катионов – 120 мл/мин (в) для МЭБ различного состава: (а) Nafion 211, Pt–С 0.226 мг/см<sup>2</sup> (1); Nafion 211, Pt–С 0.516 мг/см<sup>2</sup> (2); Nafion 211, Pt–С 1.04 мг/см<sup>2</sup> (3); Nafion 212, Pt–С 0.226 мг/см<sup>2</sup> (4); (в)  $H_2/H_2SO_4$  (1),  $H_2/V\_SOC$  0.5 (2). Циклические вольтамперограммы отрицательного полуэлемента ячейки ВВПБ (б, г) с МЭБ состава Pt–С (х, мг/см<sup>2</sup>: 0.226 (1); 0.516 (2); 1.04 (3))|Nafion 211|CF 4.6 EA-TA, полученные при заполнении пространства анода аргоном и циркуляции через катод 3 М  $H_2SO_4$  – 120 мл/мин (б), 3 М  $H_2SO_4$  (1) и ванадиевого электролита с эквивалентным содержанием ванадил- и ванадат-катионов (2) – 120 мл/мин (г). Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с.

Поляризационная кривая отрицательного полуэлемента на рис. 2в ведет себя идентично в области положительных токов (окисление водорода) и при развертке тока в отрицательном направлении, однако при высокой плотности катодного тока ( $j < -0.6$  А/см<sup>2</sup>) имеет место отклонение от линейности с характерной петлей на обратном ходе развертки тока. Данный эффект мы относим на счет затопления анода гидратной водой, переносимой потоком ионов водорода из католита. Подобный эффект, по всей видимости, наблюдался бы и при поляризации ячейки с серноокислым электролитом, однако столь высокие токи на положительном полуэлементе в отсутствие соединений ванадия приводят к интенсивному окислению воды с выделением кислорода и разрушением вследствие этого углеродного материала катода и графитовой токосъемной пластины. Отметим также, что эффект затопления имеет обратимый характер — переход в область положительных токов сопровождается обратным переносом воды ионами водорода, образующимися при его окислении, в результате чего ход поляризационной зависимости в области положительных токов возвращается к исходному.

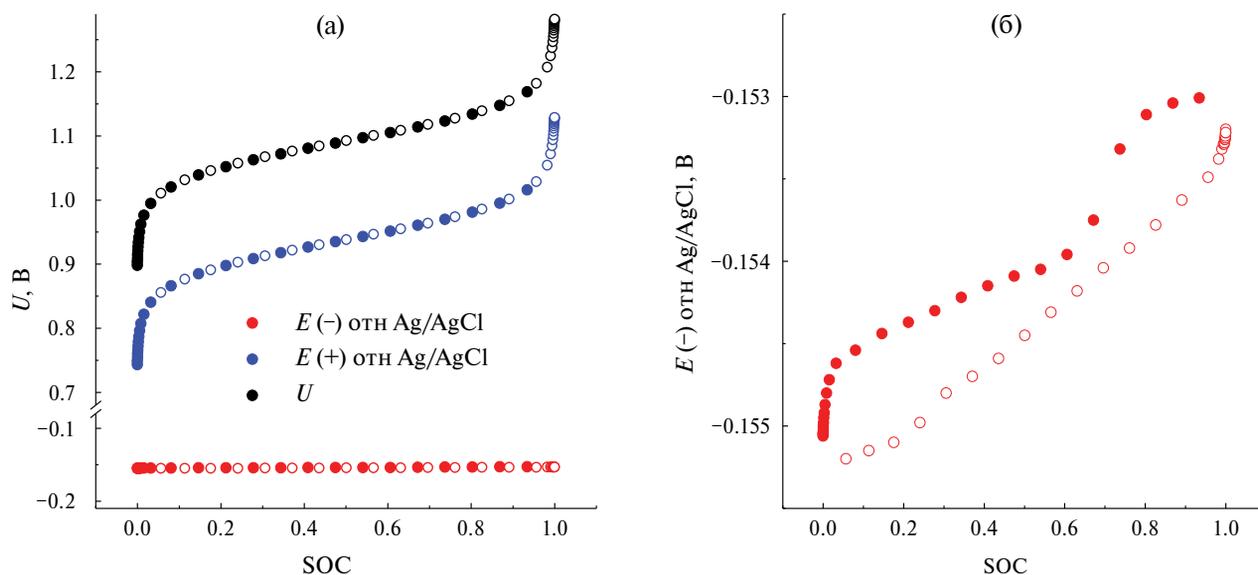
*Напряжение разомкнутой цепи ячейки ВВПБ при различных соотношениях соединений ванадия (+4) и (+5) в электролите*

Для установления зависимости напряжения разомкнутой цепи ячейки от соотношения концентраций ванадил/ванадат в составе электролита было проведено последовательное электрохимическое преобразование ванадил/ванадат в 15 мл раствора ванадиевого электролита на единичной ячейке ВВПБ путем пропускания порций заряда в кратковременных периодах подачи постоянного тока 0.8 А (200 мА/см<sup>2</sup>). По окончании каждого такого периода ячейка подвергалась гальванодинамической поляризации в диапазоне токов  $\pm 50$  мА со скоростью развертки тока 10 мА/с (10 циклов) для релаксации возникших на предыдущем этапе концентрационных градиентов, после чего осуществлялась регистрация установившегося напряжения на ячейке и потенциалов ее полуэлементов относительно Ag/AgCl-электрода сравнения при разомкнутой цепи. После полного перевода соединений ванадия в электролите в степень окисления +5 аналогичное измерение проделали в направлении разряда ячейки, сменив значение тока электрохимического преобразования соединений ванадия на противоположное.

Результаты измерений представлены на рис. 3. По абсциссе отложена величина SOC (State of Charge, степень заряжения), которая для ВВПБ, функционирующей при постоянном давлении водорода на аноде, полностью определяется текущим составом католита, т.е. средней степенью окисления соединений ванадия в нем. Экспериментально эту величину определяли, относя суммарный пропущенный заряд с начала электрохимического преобразования электролита из полностью разряженного ( $V^{+4}$ ) или полностью заряженного ( $V^{+5}$ ) состояния в данное состояние к величине заряда, отвечающей полному преобразованию ванадил-ванадат.

Данные рис. 3а показывают, что зависимость напряжения разомкнутой цепи ВВПБ определяется SOC, т.е. отношением ванадил/ванадат в католите, тогда как потенциал водородного полуэлемента остается практически постоянным. Согласно данным рис. 3, напряжение разомкнутой цепи ячейки на электролите выбранного состава (1М ионов ванадия при полном содержании сульфат-ионов 3.76 М) составляет 1.092 В при SOC = 0.5.

Отметим также, что данное исследование не обнаружило подтверждения существенного влияния проникновения ванадия на напряжение ячейки по механизму установления на аноде смешанного потенциала при попадании на него соединений ванадия — такая гипотеза была выдвинута в работе [4]: различие бестоковых потенциалов водородного анода при прямом и обратном ходе преобразования ванадил-ванадат практически уложилось в 2 мВ (рис. 3б). Этот положительный сдвиг потенциала анода с увеличением SOC можно объяснить (помимо установления смешанного потенциала на аноде) увеличением содержания ионов водорода в католите в процессе заряда: преобразование ванадил-катиона в ванадат приводит к образованию двух ионов водорода в католите, тогда как к аноду через мембрану его покидает лишь один. Если допустить, что увеличение кислотности католита приводит к такому же изменению концентрации ионов водорода в анодном каталитическом слое, то в условиях эксперимента рост бестокового потенциала анода должен составлять порядка 10 мВ. В дополнение к этому установление смешанного потенциала на аноде из-за проникновения окислителя должно было бы дать дополнительное смещение в положительном направлении, однако экспериментально полученный прирост  $E(-)$  в диапазоне SOC от 0 до единицы существенно ниже. Различие зарядов полного преобразования



**Рис. 3.** (а) Зависимость напряжения разомкнутой цепи и потенциалов полуэлементов (см. легенду) от степени заряжения для ячейки ВВПБ с МЭБ состава Pt–С ( $0.226 \text{ мг/см}^2$ )|Nafion 211|CF 2.5 EA-TA, полученная при скорости циркуляции водорода 300 мл/мин и ванадиевого электролита 65 мл/мин в ходе преобразования ванадил-ванадат (полые точки) и в обратном направлении (заполненные точки). (б) Потенциал водородного полуэлемента в увеличенном по оси потенциалов масштабе.

ванадия между степенями окисления (+4) и (+5) в условиях проведенного эксперимента составило  $\sim 22$  Кл. Если отнести это различие на счет проникновения соединений ванадия на анод, то с учетом времени проведения эксперимента оценка для тока саморазряда вследствие этого явления дает величину порядка  $2 \text{ мА/см}^2$ . Полученная в работе [4] величина тока, компенсирующего проникновение соединений ванадия через мембрану той же марки (Nafion 211) и на электролите близкого состава, составляет  $27 \text{ мА/см}^2$ , что представляется нам несколько завышенным значением, несмотря на грубость проведенной нами оценки.

*Вольт-амперные характеристики ячейки ВВПБ и поляризационные характеристики ее полуэлементов*

Измерения стационарных вольт-амперных и поляризационных кривых проводили на ванадиевом электролите, предварительно переведенном к степени заряжения 0.5 (эквивалентное соотношение ванадил/ванадат) путем электролиза на вспомогательной ячейке ВВПБ. Процедура поляризации состояла в последовательном наложении постоянных токов переменного направления с постепенным увеличением их амплитуды (до  $\pm 4 \text{ А}$ ,  $\pm 1 \text{ А/см}^2$ ). Регистрация напряжения на ячейке и потенциалов ее полуэлементов относительно электрода сравнения, подключенного

по схеме рис. 1в, производилась после установления их постоянного, отвечающего данному току значения (в большинстве измерений спустя 20 с), после чего направление тока изменялось на противоположное на тот же промежуток времени. Такая процедура обеспечивает постоянство SOC в ходе измерений при пропускании высоких токов и не требует использования больших объемов электролита, при этом позволяя в ходе одного эксперимента получить как разрядную, так и зарядную характеристики ячейки.

Исследование проводили на трех конфигурациях МЭБ, имеющих одинаковый анод (загрузка платины  $0.226 \text{ мг/см}^2$ ) и мембрану (Nafion 211), но различающихся типом анодного материала: маты CF 4.6 мм, CF 2.5 мм и стопка из 6 листов CP  $6 \times 0.28$  мм. Электродные пространства катода для этих материалов имели идентичную геометрию (включая конфигурацию распределительных каналов), но различались толщиной: 3.34 мм, 1.84 мм и 1.34 мм, обеспечивая величину компрессии 27%, 26% и 20%. Линейная скорость течения ванадиевого электролита через просвет катодного пространства варьировалась в пределах 0.5–3 см/с, циркуляция увлажненного до 100% при комнатной температуре водорода через газодиффузионный анод во всех экспериментах составляла 300 мл/мин.

Типичный вид получаемых кривых показан на рис. 4а–4в для максимальной скорости

циркуляции электролита. В первую очередь обращает на себя внимание явно выраженный линейный вид всех измеренных характеристик в широком интервале поляризующих токов, отклонение от которого наблюдается лишь при близких к  $-1 \text{ A/cm}^2$ , что обычно свидетельствует о появлении вклада транспортных ограничений в общее сопротивление МЭБ. Поведение поляризационных характеристик в этом диапазоне токов ясно указывает, что более поляризуемым является отрицательный полуэлемент ячейки. Поскольку подача водорода в условиях эксперимента в 10 раз превышает его стехиометрический расход при плотности разрядного тока  $1 \text{ A/cm}^2$ , а подача воды (при условии ее потребления 1 молекула на 1 образующийся при окислении водорода протон) может обеспечить лишь  $\sim 0.15 \text{ A/cm}^2$  (оценка дана на основании давления насыщенных паров воды при комнатной температуре), более вероятным является возникновение недостатка воды в каталитическом слое Pt–C. Диффузионный поток воды со стороны католита, по всей видимости, не успевает восполнить этот недостаток, несмотря на использование тонкой мембраны (25 мкм). Следует ожидать, что использование в составе МЭБ мембраны большей толщины приведет к еще более высоким поляризациям при высоких разрядных токах.

Напротив, ванадиевый полуэлемент не обнаруживает влияния транспортных ограничений во всем диапазоне применяемых токов обоих направлений при линейной скорости движения электролита через катодное пространство  $3 \text{ см/с}$  ни на одном из исследованных углеродных материалов. Снижение скорости циркуляции электролита, однако, начинает сказываться на поляризационной характеристике ванадиевого катода — вклад диффузионных ограничений на величину поляризации ячейки при разряде становится заметен при плотностях разрядного тока выше  $0.3 \text{ A/cm}^2$  (т.е.,  $< 0.3 \text{ A/cm}^2$ ), что иллюстрируют зависимости удельной мощности заряда/разряда на рис. 4г–4е. Шестикратное уменьшение подачи электролита снижает удельную мощность разряда при  $-1 \text{ A/cm}^2$  на 30% для катода CP  $6 \times 0.28 \text{ мм}$  и на 20% для обоих CF. Относительно небольшая величина эффекта позволяет нам заключить, что все углеродные материалы функционируют достаточно эффективно в использованной простой конфигурации проточного поля с учетом выполненной оптимизации распределения потока в ней (рис. 1б).

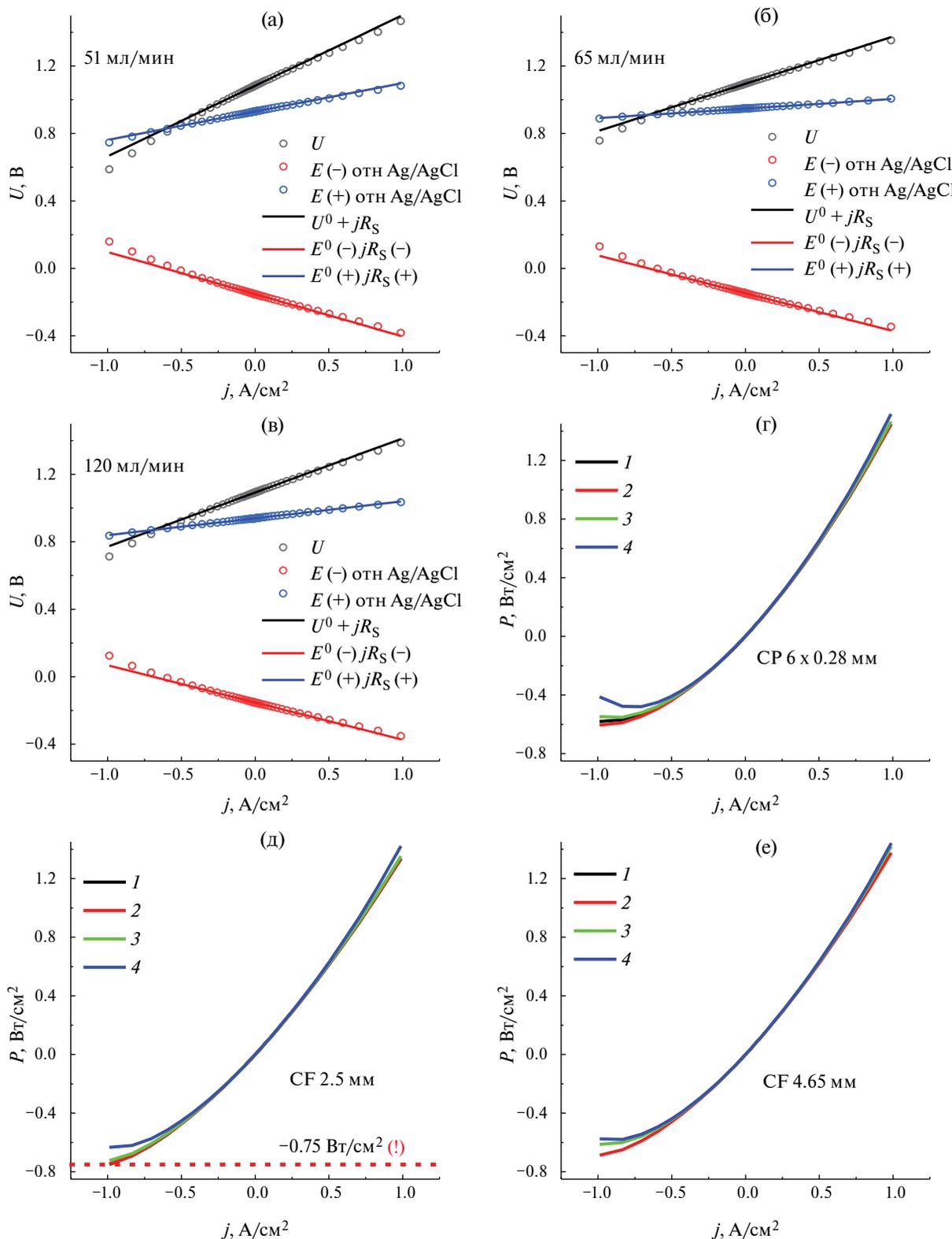
Полученные величины удельной мощности разряда ячейки ВВПБ находятся на уровне самых высоких достигнутых к настоящему моменту показателей (см. табл. 1 SI). Характеристики, полученные на материалах CF 2.5 мм и CF 4.6 мм на 60 и 105 мВт/см<sup>2</sup>, превосходят самую высокую опубликованную величину максимальной удельной мощности разряда, равную 645 мВт/см<sup>2</sup> [12]. Особо отметим, что указанные характеристики получены на коммерчески доступных электродах без применения активационных процедур (отжиг, препаративная обработка, модификация частицами с развитой поверхностью) и с применением достаточно низкой загрузки платины на аноде ( $0.226 \text{ мг/см}^2$ ).

Для определения вкладов поляризации положительного и отрицательного полуэлементов в общее падение напряжения на ячейке были определены наклоны кривых в диапазоне  $\pm 0.25 \text{ A/cm}^2$ , в котором эти измеренные зависимости линейны во всем диапазоне скоростей циркуляции электролита. Полученные удельные поляризационные сопротивления для трех материалов катода приведены в табл. 1.

Полученные величины удельных поляризационных сопротивлений позволяют заключить, что вклад ванадиевого полуэлемента в полное сопротивление ячейки прохождению постоянного тока составляет 20, 31 и 40% для этих углеродных материалов, тогда как гораздо большая его часть сосредоточена на водородном полуэлементе. То обстоятельство, что в условиях измерений сопротивление мембраны ионному переносу отнесено к отрицательному полуэлементу, вряд ли является причиной — на это указывает рис. 2а, демонстрирующий малое изменение поляризационного сопротивления при использовании мембраны вдвое большей толщины.

**Таблица 1.** Величины наклонов вольт-амперной и поляризационных характеристик ячейки ВВПБ с катодом из различных углеродных материалов, полученные по наклонам линейных участков рис. 4 в диапазоне плотностей поляризующего тока  $\pm 0.25 \text{ A/cm}^2$

Параметр	CP	CF 2.5 мм	CF 4.6 мм
	$6 \times 0.28 \text{ мм}$		
$R_{\text{МЕА}}, \text{ Ом см}^2$	0.419	0.280	0.321
$R(-), \text{ Ом см}^2$	0.250	0.224	0.221
$R(+), \text{ Ом см}^2$	0.168	0.057	0.101



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики ячейки ВВПБ в режиме заряда/разряда (а-в) и поляризационные характеристики ее полуэлементов относительно Ag/AgCl-электрода сравнения при SOC = 0.5 для линейной скорости пропускания ванадиевого электролита 3 см/с через катод из различных углеродных материалов: CP 6 × 0.28 мм (а), CF 2.5 мм (б), CF 4.6 мм (в); зависимости удельной мощности заряда/разряда ячейки ВВПБ от скорости циркуляции электролита через катод из различных углеродных материалов в диапазоне 0.5 – 3 см/с: CP 6 × 0.28 мм (г), CF 2.5 мм (д), CF 4.6 мм (е). Объемные скорости, мл/мин: 1 – 51, 2 – 34, 3 – 17, 4 – 10 (г); 1 – 65, 2 – 43, 3 – 22, 4 – 11 (д); 1 – 120, 2 – 80, 3 – 40, 4 – 20 (е).

*Определение составляющих внутреннего сопротивления ячейки ВВПБ постоянному току методом электрохимического импеданса*

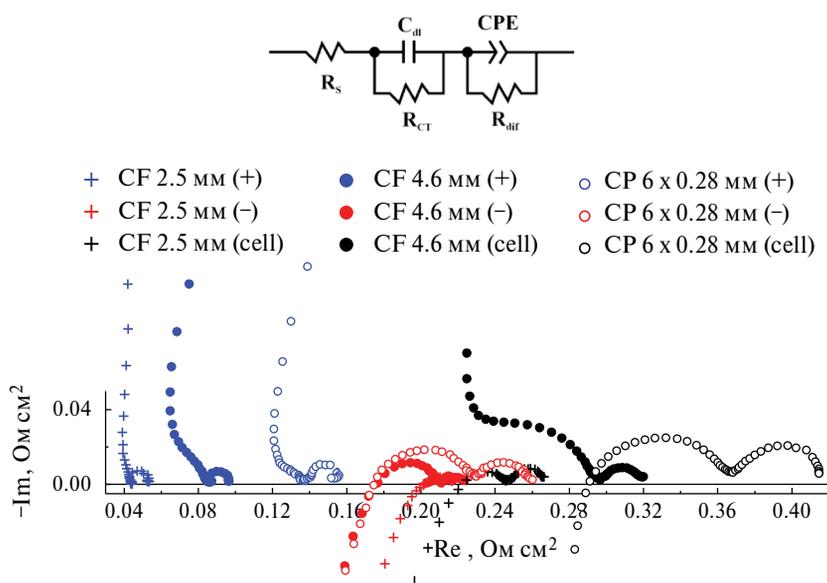
Линейный характер вольт-амперной и поляризационных характеристик ячейки ВВПБ свидетельствует о возможности применения метода электрохимического импеданса при напряжении разомкнутой цепи для анализа вкладов процессов электронного и ионного переноса в МЭБ. Измерения проводили в диапазоне частот 50 кГц ... 0.03 Гц на тех же сборках ячеек, для которых получены результаты рис. 3, используя идентичную схему подключения ячейки к потенциостату, получая в одном измерении три набора данных, характеризующих ячейку и ее полуэлементы.

Результаты измерений для самой высокой скорости подачи электролита представлены на рис. 5 и обнаруживают наличие двух полуокружностей в спектрах как самой ячейки, так и водородного и ванадиевого электродов. Их отнесение к протекающим в ячейке процессам было дано в работе [3]: высокочастотная полуокружность характеризует зарядение двойнослойной емкости  $C_{dl}$  и ограничена слева эквивалентным последовательным сопротивлением  $R_s$  (движение носителей заряда в электроде и электролите), а справа сопротивлением переноса заряда  $R_{CT}$ . Вторая полуокружность характеризует массоперенос в условиях

диффузионного слоя ограниченной толщины и описывается элементом CPE в комбинации с резистором  $R_{Dif}$ , определяющим скорость транспорта участников электродной реакции при низкочастотном (и постоянном) токе. Предложенная в работе [3] эквивалентная схема приведена на рис. 5.

На экспериментальных диаграммах Найквиста полуокружности хорошо разрешены, поэтому их обработка для отрицательного полуэлемента и ячейки сводилась к определению положений  $R_s$ ,  $R_{CT}$ , и  $R_{Dif}$ , ориентируясь на характерные точки годографов. В некоторых случаях применяли экстраполяцию экспериментальных точек до пересечения с действительной осью. Величину  $R_s$  положительного полуэлемента определяли по разнице  $R_s$  ячейки и  $R_s(-)$  отрицательного полуэлемента, поскольку высокочастотный край полуокружности положительной полуячейки замаскирован артефактом емкостного типа.

Результаты определения  $R_s$ ,  $R_{CT}$ ,  $R_{Dif}$  вышеописанным способом для ячейки и ее элементов (к обозначениям добавляются знаки (+) и (-)) приведены в табл. 2. Прежде всего отметим, что суммы этих удельных сопротивлений для полуячеек по данным измерения импеданса при разомкнутой цепи практически количественно совпадают с оценками, полученными по участкам



**Рис. 5.** Годографы импеданса ячейки ВВПБ и ее полуэлементов относительно Ag/AgCl-электрода сравнения, полученные при напряжении разомкнутой цепи в диапазоне частот 50 кГц ... 0.03 Гц (амплитуда 10 мВ) при SOC = 0.5 для линейной скорости пропускания ванадиевого электролита 3 см/с через катод из различных углеродных материалов (указано в легенде). Над рисунком приведена эквивалентная схема полуэлемента ячейки ВВПБ, используемая при определении составляющих его внутреннего сопротивления постоянному току.

**Таблица 2.** Результаты определения вкладов различных составляющих в эквивалентное последовательное сопротивление ячейки ВВПБ с катодом из различных углеродных материалов, полученные обработкой результатов измерений импеданса при напряжении разомкнутой цепи в диапазоне линейных скоростей течения электролита через катод 0.5 - 3 см/с (объемные скорости циркуляции электролита указаны в левой колонке таблицы)

Материал катода	V, мл/мин	R(+)= R <sub>LFE</sub> , Ом см <sup>2</sup>			R(-)= R <sub>GDE</sub> +R <sub>M</sub> , Ом см <sup>2</sup>			R <sub>MEA</sub> , Ом см <sup>2</sup>
		R <sub>S</sub> (+)	R <sub>CT</sub> (+)	R <sub>Dif</sub> (+)	R <sub>S</sub> (-)	R <sub>CT</sub> (-)	R <sub>Dif</sub> (-)	
CF 2.5 мм	11	0.027	0.015	0.050	0.220	0.032	0.026	0.370
	22	0.028	0.014	0.028	0.207	0.016	0.014	0.306
	43	0.021	0.023	0.015	0.201	0.012	0.007	0.279
	65	0.019	0.024	0.009	0.203	0.008	0.006	<b>0.270</b>
CF 4.6 мм	20	0.024	0.053	0.058	0.186	0.057	0.036	0.413
	40	0.031	0.044	0.050	0.185	0.053	0.030	0.393
	80	0.029	0.056	0.017	0.179	0.033	0.049	0.363
	120	0.025	0.060	0.012	0.177	0.033	0.014	<b>0.321</b>
CP 6 × 0.28 мм	10	0.099	0.021	0.053	0.197	0.054	0.054	0.479
	17	0.095	0.032	0.039	0.189	0.046	0.042	0.443
	34	0.122	0.026	0.029	0.167	0.033	0.029	0.405
	51	0.116	0.021	0.020	0.175	0.054	0.032	<b>0.418</b>

вольтамперограмм в диапазоне ± 0.25 А/см<sup>2</sup> (выделены жирным шрифтом в табл. 1 и 2 для сопоставления). Это позволяет распространить выводы, сделанные по табл. 2 для бестоковых условий на интервал токов, обычно отвечающий функционированию проточных источников тока (ВПРБ) на практике.

Как и следовало ожидать, наибольшую зависимость от скорости циркуляции электролита демонстрируют величины R<sub>Dif</sub>(+), снижаясь для материалов CF с увеличением скорости циркуляции электролита: шестикратное увеличение скорости вызывает близкое к пятикратному уменьшению R<sub>Dif</sub>. Наиболее заметен вклад такого снижения для CF 2.5 мм, наименее выражен для CP 6 × 0.28 мм, по всей видимости, вследствие наличия большого количества биндера между волокнами (см. микрофотографии материалов на рис. 1 SI), создающего гидродинамическую тень для их поверхности. В относительном выражении вклад R<sub>Dif</sub> в полное сопротивление ячейки для этого материала максимален ~20–30 % на разных скоростях прокачки, тогда как для CF лежит в пределах 7–9 %.

Относительный вклад R<sub>CT</sub>(+) в R<sub>MEA</sub> для CP 6 × 0.28 мм и CF 2.5 мм находится на уровне 4–7 % и 4–9 % соответственно, а для CF 4.6 мм оказался вдвое выше: 11–18%. По всей видимости, термическая активация поверхности для этих материалов осуществляется в различных

условиях. Удельное сопротивление переноса заряда водородного полуэлемента для всех сборок также представляет собой малую долю полного сопротивления ячейки постоянному току (5–13%).

Основную в процентном отношении долю R<sub>MEA</sub>, по данным табл. 2, составляет последовательное сопротивление отрицательного полуэлемента 40–50% (до 70% для CF 2.5 мм). При этом лишь пятая часть этой величины может быть отнесена на счет мембраны – такую оценку позволяют провести данные рис. 2а (измерение поляризационной кривой анода в сборках с мембранами Nafion 211 и 212). Следовательно, наиболее значимых успехов в решении задачи повышения удельной мощности разряда ВВПБ следует ожидать на пути оптимизации состава каталитического слоя анода и способа его нанесения на мембрану.

*Характеристики заряд-разрядного цикла ячейки ВВПБ*

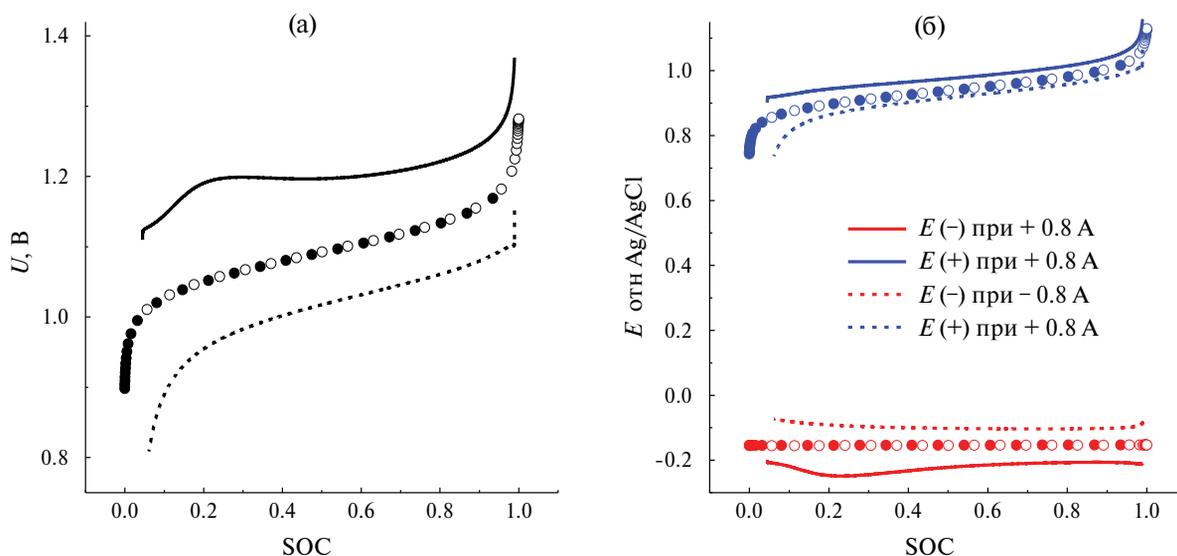
Циклические заряд-разрядные испытания ячейки ВВПБ были проведены на сборке с CP 6 × 0.28 мм в составе ванадиевого полуэлемента в знакопеременном гальваностатическом режиме током ±0.8 А (±200 мА/см<sup>2</sup>). Переключение направления тока осуществлялось при выходе напряжения за границы интервала от 0.8 В до

1.4 В. На рис. 6 показаны полученные зависимости напряжения и потенциалов полуэлектродов от величины SOC для 6-го цикла заряд/разряд. Для оценки вкладов падения напряжений на полуэлементах на рис. 6 также приведены результаты определения напряжения разомкнутой цепи от соотношения окисленной и восстановленной форм ванадия в электролите.

Рисунок 2а показывает, что в выбранном интервале напряжений (симметричном относительно напряжения разомкнутой цепи при SOC = 0.5) успевае преобразоваться большая часть ванадиевого электролита, коэффициент использования емкости в заряд-разрядном цикле при 200 мА/см<sup>2</sup> достигает 0.93. При этом ход разрядной кривой воспроизводит зависимость напряжения РЦ от SOC, а зарядная демонстрирует особенность в виде характерного горба – резкого возрастания напряжения после переключения разряд-заряд с последующим спадом. Одновременный контроль потенциалов полуэлектродов (рис. 6б) обнаруживает, что за эту особенность отвечает водородный электрод: переносимая на него потоком ионов гидроксония вода блокирует часть поверхности платинового катализатора (затопление). Начинаясь при заряде процесс окисления водорода запускает электромиграцию воды в обратном направлении, что снижает поляризацию анода и приводит к снижению напряжения зарядного

этапа. Аналогичное поведение водородного анода было замечено в ходе эксперимента (рис. 2в) при гальванодинамическом измерении на токах выделения водорода >0.4 А/см<sup>2</sup>. Очевидно, в гальваностатическом режиме этот эффект наблюдается и при меньших поляризациях, так как носит кумулятивный характер. Его негативное влияние на циклические характеристики заключается в увеличении среднего напряжения заряда за цикл, что в свою очередь понижает энергетическую эффективность ВВПБ. Минимизация этого эффекта возможна за счет увеличения гидрофобности катода и регулирования влажности подаваемого на него газа – увлажнения водорода, благоприятствующее разрядному процессу, при заряде необходимо заменять осушением. Следовательно, обе задачи – повышение мощности разряда и эффективности заряд-разрядного цикла – приводят нас к выводу, что дальнейший прогресс ВВПБ тесно связан с оптимизацией анодного полуэлемента.

Тем не менее, продемонстрированные этой сборкой ВВПБ показатели по фарадеевской эффективности (98%) и отношению средних напряжений разрядного и зарядного полуциклов (84%) и энергоэффективности заряд-разрядного цикла (83%) в сочетании с коэффициентом использования емкости 0.93 при плотности заряд-разрядного тока 0.2 А/см<sup>2</sup> выводят ее на лидирующие позиции среди известных в литературе данных.



**Рис. 6.** Зависимости напряжения (а) ячейки ВВПБ с МЭБ состава Pt-C (0.226 мг/см<sup>2</sup>)|Nafion 211|CP 6 x 0.28 мм и потенциалов ее полуэлементов относительно Ag/AgCl-электрода сравнения (б) в ходе гальваностатического заряд/разрядного испытания при  $\pm 0.8$  А ( $\pm 200$  мА/см<sup>2</sup>) для линейной скорости пропускания ванадиевого электролита 3 см/с (65 мл/мин), 6-й цикл. Сплошные линии – кривые, полученные при заряде, пунктирные – при разряде. Точки – результат измерения напряжения и потенциалов разомкнутой цепи полуэлектродов при различных SOC, (данные рис. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За счет оптимизации сборки ячейки в отношении распределения потока католита в работе получена рекордно высокая удельная мощность разряда: 0.75 Вт/см<sup>2</sup>, при этом в качестве материала катода использован коммерчески доступный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 2.5 EA-TA без дополнительной модификации поверхности. Применение тонкопленочного капилляра Луггина и потенциостата с дополнительными потенциометрическими цепями позволило реализовать одновременное измерение вольт-амперных характеристик ячейки и поляризационных кривых полуэлементов, благодаря чему сборки ячейки с тремя углеродными материалами были охарактеризованы величинами удельных поляризационных сопротивлений. Установлено, что вклад водородного газодиффузионного электрода в полное сопротивление ячейки ВВПБ постоянному току вдвое превышает таковую для проточного ванадиевого катода. При помощи измерений методом электрохимической импеданс-спектроскопии определено, что наиболее значимую роль в ограничении разрядной мощности ячейки играет эквивалентное последовательное сопротивление анодного каталитического слоя, что позволило определить водородный газодиффузионный анод в качестве объекта для дальнейшей оптимизации.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 23-23-00555.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yufit, V., Hale, B., Matian, M., Mazur, P., and Brandon, N. P., Development of a regenerative hydrogen-vanadium fuel cell for energy storage applications, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 6, p. A856.
2. Moore, M., Counce, R., Watson, J., and Zawodzinski, T., A comparison of the capital costs of a vanadium redox-flow battery and a regenerative hydrogen-vanadium fuel cell, *J. Adv. Chem. Eng.*, 2015, vol. 5, no. 4, p. 1000140.
3. Dewage, H.H., Yufit, V., and Brandon, N.P., Study of loss mechanisms using half-cell measurements in a regenerative hydrogen vanadium fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5236.
4. Dowd, R.P., Verma, A., Li, Y., Powers, D., Wycisk, R., Pintauro, P. N., and Van Nguyen, T., A hydrogen-vanadium reversible fuel cell crossover study, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 14, p. F1608.
5. Dowd, R.P., Lakhanpal, V.S., and Van Nguyen, T., Performance evaluation of a hydrogen-vanadium reversible fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 6, p. F564.
6. Tenny, K.M., Lakhanpal, V.S., Dowd, R.P., Yarlagaadda, V., and Van Nguyen, T., Impact of multi-walled carbon nanotube fabrication on carbon cloth electrodes for hydrogen-vanadium reversible fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 12, p. A2534.
7. Muñoz, C.P., Dewage, H.H., Yufit, V., and Brandon, N.P., A unit cell model of a regenerative hydrogen-vanadium fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 14, p. F1717.
8. Chakrabarti, B., Yufit, V., Kavei, A., Xia, Y., Stevenson, G., Kalamaras, E., Luo, H., Feng, J., Tariq, F., Taiwo, O., Titirici, M.-M., and Brandon, N., Charge/discharge and cycling performance of flexible carbon paper electrodes in a regenerative hydrogen/vanadium fuel cell, *Int. J. Hydrogen energy*, 2019, vol. 44, no. 57, p. 30093.
9. Pino-Muñoz, C.A., Chakrabarti, B.K., Yufit, V., and Brandon, N.P., Characterization of a Regenerative hydrogen-vanadium fuel cell using an experimentally validated unit cell model, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 15, p. A3511.
10. Parra-Puerto, A., Rubio-Garcia, J., Cui, J., and Kucernak, A., High Energy Density Hydrogen/Vanadium Hybrid Redox Flow Battery Utilizing HCl As a Supporting Electrolyte, *Electrochem. Soc. Meeting Abstracts prime 2020 – Electrochem. Soc., Inc.*, 2020, no. 4, p. 800-800.
11. Chakrabarti, B.K., Feng, J., Kalamaras, E., Rubio-Garcia, J., George, C., Luo, H., Xia, Y., Yufit, V., Titirici, M.-M., Low, C.T.J., Kucernak, A., and Brandon, N.P., Hybrid redox flow cells with enhanced electrochemical performance via binderless and electrophoretically deposited nitrogen-doped graphene on carbon paper electrodes, *ACS Appl. Mat. & Interfaces*, 2020, vol. 12, no. 48, p. 53869.
12. Chakrabarti, B.K., Kalamaras, E., Ouyang, M., Liu, X., Remy, G., Wilson, P.F., Williams, M.A., Rubio-Garcia, J., Yufit, V., Bree, G., Hajimolana, Y.S., Singh, A., Tariq, F., Low, C.T.J., Wu, B., George, C., and Brandon, N.P., Trichome-like carbon-metal fabrics made of carbon microfibers, carbon nanotubes, and Fe-based nanoparticles as electrodes for regenerative hydrogen/vanadium flow cells, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4, no. 10, p. 10754.
13. Hsu, N.Y., Devi, N., Lin, Y.I., Hu, Y.H., and Ku, H.H., Study on the effect of electrode configuration on the performance of a hydrogen/vanadium

- redox flow battery, *Renewable Energy*, 2022, vol. 190, p. 658.
14. Dowd, R.P., Ying, A., and Van Nguyen, T., Preliminary study of a reversible hydrogen-vanadium flow battery, *ECS Transactions*, 2016, vol. 72, no. 10, p. 11.
  15. Weng, G.M., Li, C.Y.V., and Chan, K.Y., High-voltage pH differential vanadium-hydrogen flow battery, *Mater. Today Energy*, 2018, vol. 10, p. 126.
  16. Lee, C.Y., Chen, C.H., Chen, Y.C., and Jiang, X.F., A Flexible 7-in-1 Microsensor Embedded in a Hydrogen/Vanadium Redox Battery for Real-Time Microscopic Measurements, *Membranes*, 2022, vol. 13, no. 1, p. 49.
  17. Zhang, K., Zheng, X., Liu, S., Xie, Z., Liu, Z., Zhu, Z., Jiang, T., Wang, W., Wang, M., Ma, Y., Meng, Y., Peng, Q., and Chen, W., High-rate, two-electron-transfer vanadium-hydrogen gas battery, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 469, p. 143216.
  18. Feng, W., Zeng, Y., Deng, F., Yang, P., and Dai, S., A hydrogen-vanadium rebalance cell based on ABPBI membrane operating at low hydrogen concentration to restore the capacity of VRFB, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 74, p. 109363.
  19. Ding, M., Liu, T., Zhang, Y., Liu, H., Pan, D., and Chen, L., Physicochemical and Electrochemical Characterization of Vanadium Electrolyte Prepared with Different Grades of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Raw Materials, *Energies*, 2021, vol. 14, no. 18, p. 5958.
  20. Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., and Vankelecom, I., Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy & Environmental Sci.*, 2011, vol. 4, no. 4, p. 1147.

УДК 579.695+504.064.45+57.044+66.098.4

## ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ШТАММА *MICROCOCCUS LUTEUS* 1-И В БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

© 2024 г. Д. И. Стом<sup>a, b, c, \*</sup>, И. А. Топчий<sup>d</sup>, Г. О. Жданова<sup>d</sup>, П. С. Сташкевич<sup>d</sup>,  
К. А. Храмцова<sup>d</sup>, Ю. Ю. Петрова<sup>a</sup>, Р. В. Лепикаш<sup>e</sup>, А. Б. Купчинский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

<sup>b</sup>Байкальский музей СО РАН, п. Листвянка, Иркутская область, Россия

<sup>c</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

<sup>d</sup>Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

<sup>e</sup>Тульский государственный университет, Тула, Россия

\*e-mail: stomd@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 14.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

Проанализирована работа биотопливных элементов (БТЭ) на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и при действии основных представителей различных групп поверхностно-активных веществ (ПАВ). Были испытаны цетилтриметиламмония бромид (катионоактивное ПАВ), твина-80 (неионогенное ПАВ), лаурилсульфат натрия (анионоактивное ПАВ). Показано, что цетилтриметиламмония бромид понижал электрические характеристики БТЭ в концентрациях от 10 мг/л, твин-80 – от 5 мл/л, лаурилсульфат натрия – от 100 мг/л. Сопоставление электрогенной активности бактерий в БТЭ с их жизнеспособностью и кинетикой окислительно-восстановительного потенциала анолита позволило сделать вывод, что снижение эффективности работы исследуемых БТЭ при действии ПАВ в испытанных диапазонах концентраций связано с их токсическим действием на микробные клетки.

**Ключевые слова:** биотопливный элемент, *Micrococcus luteus*, поверхностно-активные вещества, генерирование электрического тока

DOI: 10.31857/S0424857024090041, EDN: OHYWVG

## INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE FUNCTIONING OF *MICROCOCCUS LUTEUS* 1-I STRAIN IN BIOFUEL CELLS

D. I. Stom<sup>a, b, c, \*</sup>, I. A. Topchiy<sup>d</sup>, G. O. Zhdanova<sup>d</sup>, P. S. Stashkevich<sup>d</sup>, K. A. Khramtsova<sup>d</sup>,  
Yu. Yu. Petrova<sup>a</sup>, R. V. Lepikash<sup>e</sup>, A. B. Kupchinsky<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Surgut State University, Surgut, Russia

<sup>b</sup>Baikal Museum of the SB RAS, Listvyanka, Irkutsk region, Russia

<sup>c</sup>Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

<sup>d</sup>Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

<sup>e</sup>Tula State University, Tula, Russia

\*e-mail: stomd@mail.ru

Received May 13, 2024; revised August 14, 2024; accepted August 15, 2024

The operation of biofuel cells (BFC) based on the *Micrococcus luteus* 1-i strain under the action of the main representatives of various groups of surfactants has been analyzed. The following were tested: cetyltrimethylammonium bromide (cationic surfactant), Tween-80 (non-ionic surfactant), sodium lauryl sulfate (anionic surfactant). It was shown that cetyltrimethylammonium bromide reduced the electrical characteristics of BFC at concentrations of 10 mg/l, Tween-80 – from 5 ml/l, sodium lauryl sulfate – from 100 mg/l. A comparison of the electrogenic activity of bacteria in BFCs with their viability and the

kinetics of the redox potential of the anolyte allowed us to conclude that the decrease in the efficiency of the studied BFCs under the influence of surfactants in the tested concentration ranges is associated with their toxic effect on microbial cells.

**Keywords:** biofuel cell, *Micrococcus luteus*, surfactants, electric current generation

## ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее распространенных компонентов хозяйственно-бытовых, фекальных и производственных сточных вод являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1]. В определенных концентрациях присутствие в сточных водах таких активных в физико-химическом плане соединений, обладающих высокой способностью проникать через клеточные барьеры, в принципе должно оказывать влияние на микроорганизмы-электрогены в биотопливных элементах (БТЭ).

В зависимости от химической природы, ПАВ подразделяют на четыре основных класса: анионные (гидрофильная группа несет отрицательный заряд); катионные (гидрофильная группа несет положительный заряд); цвиттер-ионные (гидрофильная группа имеет группировки, позволяющие молекуле иметь как положительный, так и отрицательный заряд) и неионогенные (гидрофильная группа не несет заряда) [2]. Разность их химической природы обуславливает различный механизм взаимодействия с микробными клетками и, соответственно, различную степень опасности для организмов, в том числе и для микроорганизмов-биодеструкторов [3].

Ранее проведенные исследования продемонстрировали перспективность применения в БТЭ бактерий *Micrococcus luteus* [4]. Нами также был выделен (источник выделения – активный ил нефтеперерабатывающего предприятия в г. Ангарск, Россия) электрогенный штамм *M. luteus* 1-и. Изучены электрохимические параметры БТЭ на основе этого штамма в процессах утилизации дикарбоновых кислот, углеводов, модельных сточных вод [5–7].

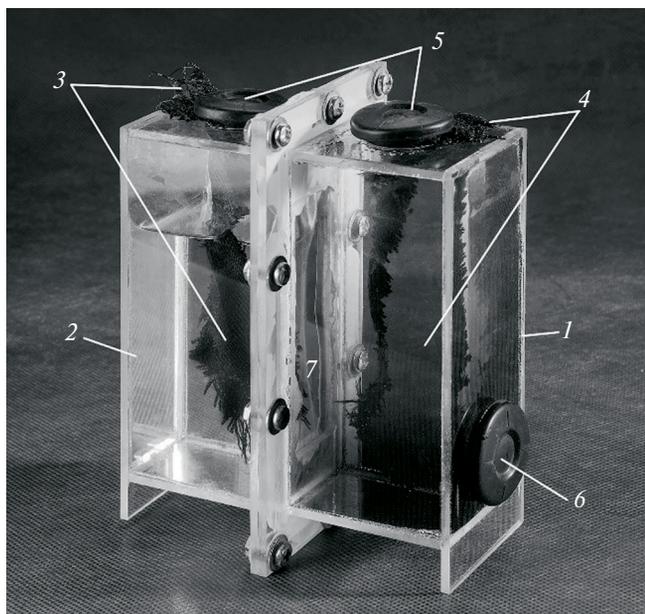
В данной работе оценивали влияние на эффективность работы бактериального штамма *M. luteus* 1-и в БТЭ основных представителей групп ПАВ – цетилтриметиламмония бромид (катионоактивный ПАВ), твина-80 (неионогенный ПАВ), лаурилсульфата натрия (анионоактивный ПАВ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

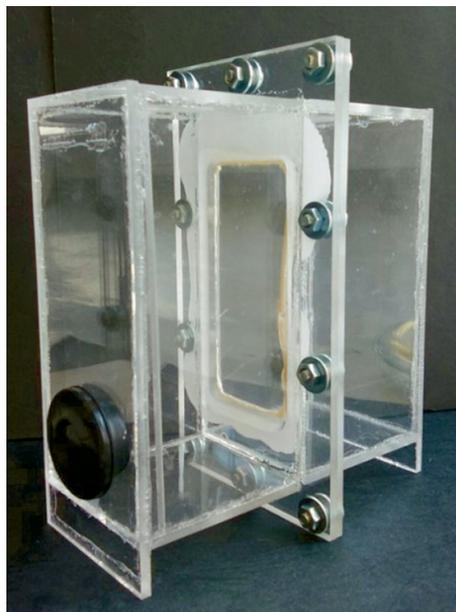
Объект исследования – бактериальный штамм *M. luteus* 1-и. Он выделен из активного ила очистных сооружений нефтеперерабатывающего предприятия (г. Ангарск, Россия) и депонирован во Всероссийской коллекции микроорганизмов под номером ВКМ Ас-2637D. Культивирование бактерий и наращивание их биомассы для экспериментов с БТЭ осуществляли на мясопептонном агаре (состав среды, г/л: пептон ферментативный – 10.0; мясной экстракт –  $11.0 \pm 1.0$ ; натрия хлорид – 5.0; агар микробиологический –  $15.0 \pm 3.0$ ). Оптимальная для роста штамма температура –  $+30$  °С.

Электрогенную активность испытуемого бактериального штамма оценивали в двухкамерных БТЭ [8, 9]. В качестве материала для их изготовления использовали оргстекло Plexiglas толщиной 3 мм. Две прямоугольные камеры (каждая объемом 400 мл) сообщались друг с другом через прямоугольные отверстия (размером  $40 \times 120$  мм) в боковой части каждой из камер, в которых фиксировали протонообменную мембрану “МФ-4СК” (Пластполимер, Россия). В верхней крышке каждой из камер имелись отверстия (диаметром 24 мм) для размещения рабочих электродов – углеродной ткани “Урал Т-22Р А” (Светлогорскхимволокно, Беларусь). В катодной камере также располагалось дополнительное отверстие для аэрации католита. Анодную камеру закупоривали полностью, для обеспечения анаэробных условий анолита (рис. 1).

Католитом служил водный раствор следующего состава (мг/л):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 50.0;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 25.0;  $\text{CaCl}_2$  – 7.5;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 5.0. Это модифицированный состав модельной сточной воды (ГОСТ Р 50595-93). Анолит имел аналогичный состав, но с добавлением органического субстрата – пептона (500 мг/л). Он служил источником углерода и энергии для *M. luteus* 1-и. При изучении действия ПАВ на электрогенную активность бактерий в БТЭ, в анолит добавляли растворы ПАВ в определенных концентрациях. Электрические взаимодействия играют важнейшую роль в процессах сорбции микробных



**Рис. 1.** Используемый в работе двухкамерный БТЭ [9]: 1 – анодная камера; 2 – катодная камера; 3 – катодный электрод; 4 – анодный электрод; 5 – резиновые крышки, закрывающие и фиксирующие электроды; 6 – резиновая заглушка в анодной камере, через которую отбирают пробы и вносят субстраты и биоагенты при помощи шприца; 7 – протоннообменная мембрана МФ-4СК.



клеток на электродах БТЭ при генерировании ими электрического тока. Это обусловило выбор в данной работе детергентов с разной степенью заряженности – положительно заряженный цетилтриметиламмония бромид (представитель катионоактивных ПАВ), отрицательно заряженный лаурилсульфат натрия (представитель анионоактивных ПАВ) и ПАВ с нейтральным зарядом твин-80 (представитель неионогенных ПАВ). Эти соединения нередко используются в качестве типичных представителей разных классов ПАВ при изучении их роли в различных химических и биологических процессах (табл. 1).

Перед началом работы обе камеры БТЭ стерилизовали 3%-ным раствором перекиси водорода в течение 20 мин. После этого каждый отсек БТЭ тщательно промывали стерильной водой, чтобы удалить остатки  $H_2O_2$ . Далее БТЭ помещали под ультрафиолетовую лампу (МЕД-1, Россия) на 15 мин. После этого с соблюдением всех правил асептики камеры БТЭ заполняли электролитом. Анодную ячейку заполняли полностью до самого верха, а катодную – на 2-3 см ниже верхнего уровня отсека. Это позволяло минимизировать присутствие кислорода воздуха в анолите путем вытеснения его жидкостью, а католит – напротив, аэрировать. Через специальные отверстия в верхней части камер в БТЭ размещали анодный и катодный электроды, которые фиксировали резиновыми пробками, плотно прилегающими

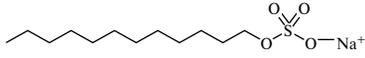
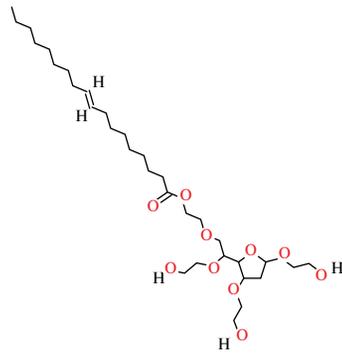
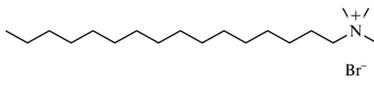
к крышке. Биоагент (*M. luteus* 1-и) и субстрат (пептон) вносили при помощи стерильного шприца через специальную резиновую заглушку в боковой части анодной камеры.

Регистрацию силы тока и напряжения проводили с использованием цифрового мультиметра Fluke 17B (Fluke, Китай) и магазина сопротивлений ПрофКиП Р33 (ПрофКиП, Россия).

Численность клеток микроорганизмов препарата в БТЭ оценивали методом Коха [10]. Отбор проб анолита производили при помощи стерильного шприца через специальную резиновую заглушку в боковой части анодной камеры. Инкубирование бактерий осуществляли на рыбо-пептонном агаре в течение 2 сут. Окислительно-восстановительный потенциал анолита оценивали при помощи анализатора жидкости Эксперт-001-3.0.1 (Эконикс-Эксперт, Россия) с комбинированным редокс-электродом ЭРП-105 (Измерительная техника, Россия).

Для статистической обработки полученных данных применяли пакет программ Microsoft Excel. На графиках приведены значения среднего арифметического и стандартное отклонение среднего арифметического (или средняя квадратичная ошибка). Достоверность различия результатов определяли с помощью критерия Стьюдента. Выводы сделаны с вероятностью безошибочного прогноза  $P \geq 0.95$ .

**Таблица 1.** Основные характеристики используемых в работе поверхностно-активных веществ

ПАВ, его характеристика	Структурная формула	Концентрации, используемые в работе
<b>Лаурилсульфат натрия</b> (додецилсульфат натрия) (х. ч.). $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , натриевая соль лаурилсерной кислоты. Анионоактивное ПАВ		50 мг/л 100 мг/л 500 мг/л 1000 мг/л
<b>Твин-80</b> (полисорбат 80) (имп.). $C_{64}H_{126}O_{124}$ , полиоксиэтилен, полученный из сорбита и олеиновой кислоты. Неионогенное ПАВ		5 мл/л 10 мл/л 30 мл/л 50 мл/л
<b>Цетилтриметиламмония бромид</b> (СТАВ) (имп.). $C_{19}H_{42}BrN$ , относится к четвертичным аммониевым соединениям. Катионоактивное ПАВ		10 мг/л 50 мг/л 100 мг/л 500 мг/л

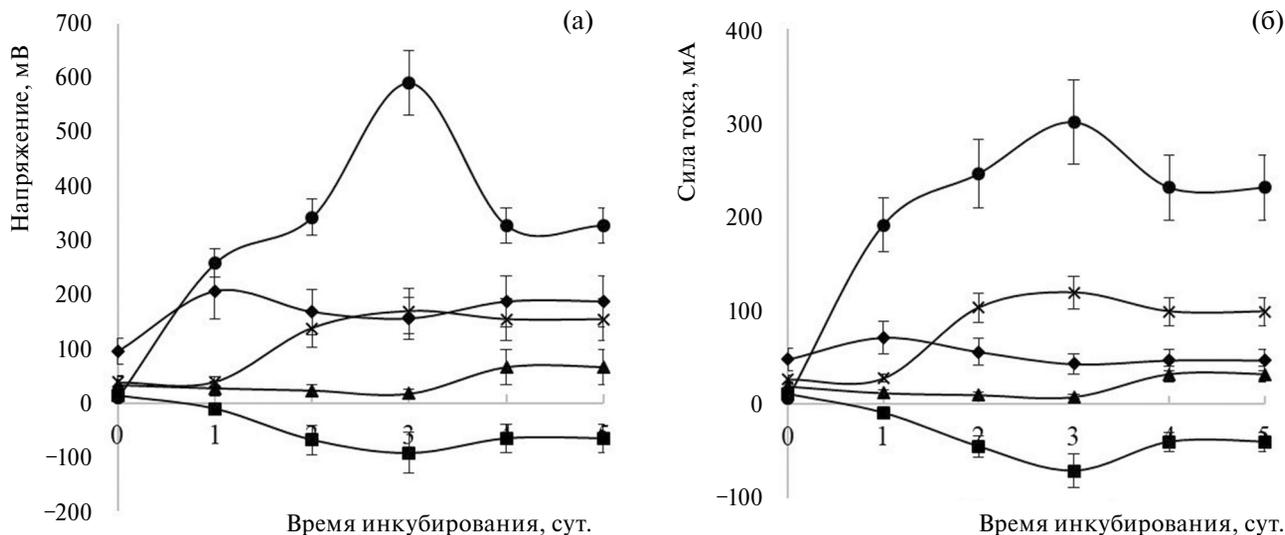
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах были найдены концентрации ПАВ, понижающие эффективность БТЭ при воздействии на работу анодного биокатализатора – штамма *M. luteus*. Цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) приводил к уменьшению электрических характеристик БТЭ в концентрациях от 10 мг/л (рис. 2, 3), твин-80 – от 5 мл/л (рис. 4, 5), лаурилсульфат натрия (SLS) – от 100 мг/л (рис. 6, 7).

Максимальная мощность, генерируемая в исследуемых БТЭ штаммом *M. luteus*, развивалась при его работе на внешнюю нагрузку 1 кОм. В отсутствие ПАВ этот показатель на 5 сут экспонирования составлял 0.014 мВт. При внесении в анолит БТЭ 10 и 50 мг/л СТАВ значение максимальной мощности было значительно ниже – 0.003 мВт. Дальнейшее повышение содержания СТАВ в анолите БТЭ практически полностью ингибировало процесс электрогенерации (рис. 3).

Скачки электрических характеристик при работе БТЭ на внешнюю нагрузку в 0.5–10 кОм,

наблюдаемые при изменении концентрации ПАВ в растворах в диапазоне 50–500 мг/л (см. рис. 3), по нашему мнению, могут быть связаны с особенностями действия молекул ПАВ на поверхность. Известно, что при действии ПАВ на различные поверхности чаще всего наблюдается двухстадийный эффект: на первом этапе детергенты садятся на гидрофобную поверхность гидрофобным участком молекулы, а гидрофильная ее часть остается свободной. В результате этого после заполнения поверхности одним слоем детергента поверхность становится более гидрофильной за счет “торчащих” наружу гидрофильных “концов” молекул ПАВ. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе на испытуемой поверхности может формироваться второй слой этих веществ. Но в этом случае молекулы детергента присоединяются уже гидрофильным участком к таким же свободным гидрофильным участкам молекул ПАВ первого слоя. Соответственно, на этот раз свободными остаются гидрофобные участки молекул, снова повышая гидрофобность обрабатываемой поверхности [11]. После изменения



**Рис. 2.** Влияние катионоактивного ПАВ цетилтриметиламмония бромида на динамику напряжения (измерено в режиме разомкнутой цепи) (а) и силу тока (б) (измерено в режиме короткого замыкания), генерируемого в БТЭ штаммом *M. luteus* 1-и (анолит – модельная сточная вода (субстрат – пептон 500 мг/л), электроды – углеродная ткань); ● – контроль (без ПАВ); × – СТАВ 10 мг/л; ▲ – СТАВ 50 мг/л; ■ – СТАВ 100 мг/л; ◆ – СТАВ 500 мг/л.

характера поверхности меняются и условия взаимодействия с ней клеток. А это в свою очередь может значительно влиять на электрогенез в БТЭ.

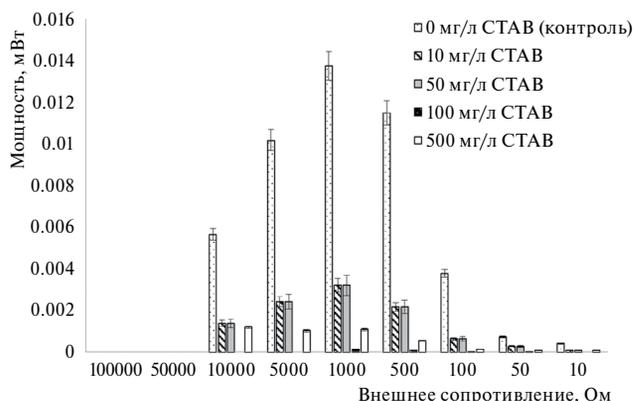
Неионогенный ПАВ твин-80 снижал показатели напряжения (рис. 4а), силы тока (рис. 4б) и мощности (рис. 5), генерируемые в БТЭ штаммом *M. luteus*, при содержании от 5 мл/л. Однако следует отметить, что концентрационной зависимости электрогенной активности штамма в БТЭ выявить не удалось.

Понижение энергоэффективности БТЭ в присутствии твина-80 наиболее наглядно видно при расчете мощности испытуемых биоэлектрохимических систем, произведенной при измерении характеристик БТЭ при его работе на внешнюю нагрузку (рис. 5).

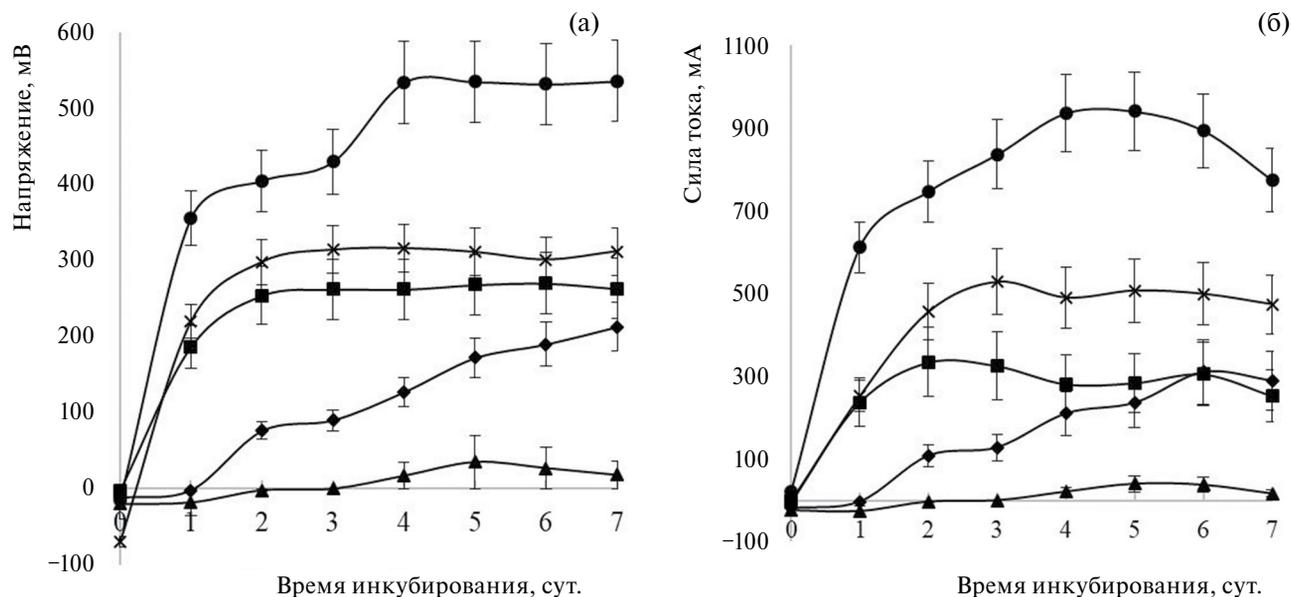
Более детально оценено влияние анионоактивного ПАВ SLS на электрогенную активность *M. luteus* в БТЭ. Уменьшение электрических показателей БТЭ происходило в присутствии 100 мг/л этого ПАВ и выше. Так, при добавлении 50 мг/л SLS напряжение разомкнутой цепи (рис. 6а) и сила тока короткого замыкания (рис. 6б) соответствовали таковым в контрольном опыте (т.е., без добавления ПАВ). При концентрации 100 мг/л электрические показатели были ниже, чем в контрольном варианте. За 60 ч экспонирования контрольный БТЭ генерировал напряжение до 480 мВ, силу тока до 634 мкА,

а БТЭ, содержащий в анолите 100 мг/л SLS, – 291 мВ и 349 мкА соответственно. ПАВ в содержании 1000 мг/л блокировал процесс генерирования электрического тока (рис. 6).

Результаты оценки жизнеспособности микроорганизмов в исследуемых БТЭ демонстрируют взаимосвязь снижения электрогенной активности под действием ПАВ с ингибированием роста культуры и при определенных концентрациях загрязнителя – ее гибелью. Так, при добавлении 100 мг/л SLS количество

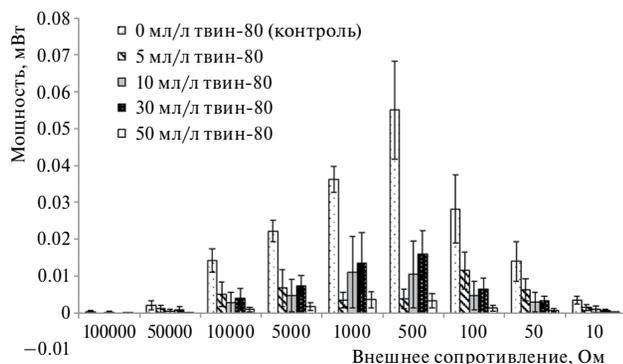


**Рис. 3.** Влияние катионоактивного ПАВ цетилтриметиламмония бромида на мощность исследуемых БТЭ при их работе на внешнюю нагрузку (Ω) от 10 Ом до 100 кОм (анодный биокатализатор – штамм *M. luteus* 1-и; анолит – модельная сточная вода (субстрат – пептон 500 мг/л), электроды – углеродная ткань).



**Рис. 4.** Влияние неионогенного ПАВ твина-80 на динамику напряжения (измерено в режиме разомкнутой цепи) (а) и силу тока (б) (измерено в режиме короткого замыкания), генерируемого в БТЭ штаммом *M. luteus* 1-и (анодит – модельная сточная вода (субстрат – пептон 500 мг/л), электроды – углеродная ткань); ● – контроль (без ПАВ); × – твин-80 5 мл/л; ▲ – твин-80 10 мл/л; ■ – твин-80 30 мл/л; ◆ – твин-80 50 мл/л.

жизнеспособных клеток за 2 сут инкубирования увеличивалось менее значительно (в 2 раза от исходного) по сравнению с контрольным вариантом (с  $4.39 \cdot 10^5$  до  $61.8 \cdot 10^5$  КОЕ/мл, т.е. в 14 раз от исходного). Повышение концентрации SLS до 500 мг/л приводило к сокращению количества жизнеспособных клеток – с  $4.39 \cdot 10^5$  (исходное количество) до  $9.5 \cdot 10^4$  КОЕ/мл (на 2 сут инкубирования). При 1000 мг/л SLS в среде жизнеспособные клетки *M. luteus* не обнаруживались методами посева, что позволяет говорить об их гибели (рис. 7).

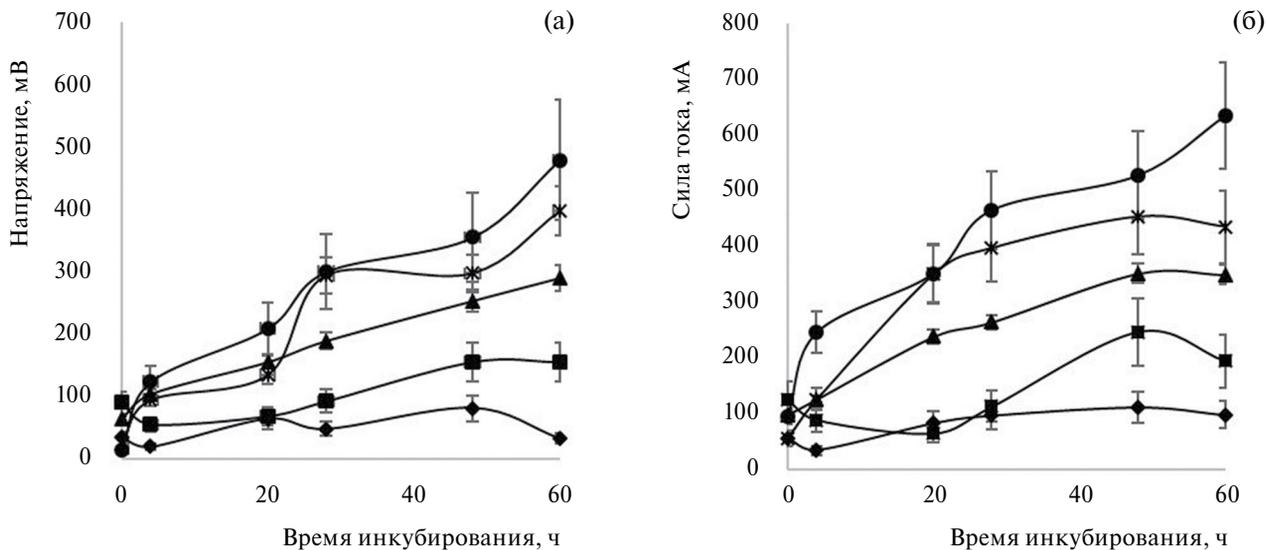


**Рис. 5.** Влияние неионогенного ПАВ твина-80 на мощность исследуемых БТЭ при их работе на внешнюю нагрузку ( $\Omega$ ) от 10 Ом до 100 кОм (анодный биокатализатор – штамм *M. luteus* 1-и; анолит – модельная сточная вода (субстрат – пептон 500 мг/л), электроды – углеродная ткань).

Подавление электрогенной активности микроорганизмов и изменение кинетики их роста под воздействием SLS сопровождалось и изменением динамики окислительно-восстановительного потенциала анолита БТЭ.

Так, в БТЭ, содержащем культуру *M. luteus* с органическим субстратом (пептон 500 мг/л) без добавления токсиканта, редокс-потенциал за 60 ч экспонирования снижался с +285 до –139 мВ. Схожую кинетику показателя наблюдали и в присутствии 50 мг/л SLS. При повышении содержания этого ПАВ до 100 мг/л в анолите БТЭ его окислительно-восстановительный потенциал уменьшался с +231 до +35 мВ. При внесении 1 г/л SLS показатель редокс-потенциал практически не изменялся, что соответствовало контрольному варианту, содержащему культуру микроорганизма-биокатализатора с модельной сточной водой без субстрата (рис. 8).

Продемонстрированные зависимости позволяют полагать, что ухудшение эффективности работы БТЭ происходило из-за токсических эффектов испытуемых ПАВ (в исследованном диапазоне концентраций) на бактериальный штамм *M. luteus* 1-и. В условиях наших экспериментов катионный ПАВ цетилтриметиламмония бромид снижал электрические характеристики БТЭ на основе штамма *M. luteus* 1-и в концентрациях от 10 мг/л, анионоактивный ПАВ лаурилсульфат



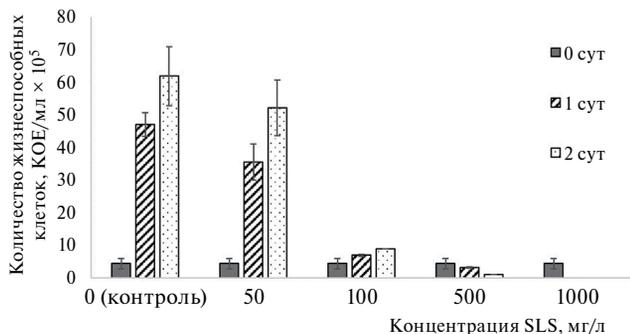
**Рис. 6.** Влияние анионоактивного ПАВ лаурилсульфата натрия на динамику напряжения (измерение в режиме разомкнутой цепи) (а) и силу тока (б) (измерено в режиме короткого замыкания), генерируемого в БТЭ штаммом *M. luteus* 1-и (анодит – модельная сточная вода (субстрат – пептон 500 мг/л), электроды – углеродная ткань); ● – контроль (без ПАВ); × – SLS 50 мг/л; ▲ – SLS 100 мг/л; ■ – SLS 500 мг/л; ◆ – SLS 1000 мг/л.

натрия – от 100 мг/л, неионогенный ПАВ твин-80 – от 5 мл/л. Действительно, анализ литературных данных показывает, что синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) могут оказывать очень сильное действие на развитие микроорганизмов различной систематической принадлежности: бактерии, водоросли и грибы [12].

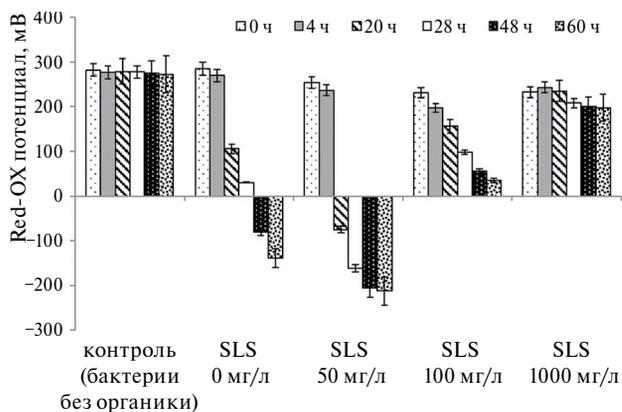
В то же время известно, что более низкие концентрации ПАВ могут приводить к повышению интенсивности выходной мощности БТЭ. Например, в работе [13] авторы наблюдали повышение выходной мощности БТЭ при использовании модификации анода твином-20. Полученный эффект, по мнению авторов, был обусловлен интенсификацией реакции переноса электронов

в результате действия ПАВ на клеточные стенки микроорганизмов, которые действуют как барьер для эффективного опосредованного внеклеточного переноса электронов [13]. Ряд других авторов также наблюдали подобные эффекты усиления выработки электроэнергии за счет внесения извне ПАВ биологического происхождения – биосурфактантов [14–16].

Интенсификация электрогенеза в БТЭ может быть связана с улучшением контакта микробных клеток с электродом. Некоторые исследователи продемонстрировали возможность ускорения



**Рис. 7.** Влияние различных концентраций лаурилсульфата натрия на изменение численности жизнеспособных клеток *M. luteus* 1-и при утилизации пептона (0,5 г/л) в БТЭ.



**Рис. 8.** Влияние различных концентраций лаурилсульфата натрия на изменение окислительно-восстановительного потенциала анолита БТЭ с культурой *M. luteus* 1-и в качестве анодного биокатализатора.

образования микробной биопленки при действии синтетических ПАВ и биосурфактантов, вырабатываемых микроорганизмами [17, 18].

Увеличение выработки электроэнергии в присутствии ПАВ может быть связано с ускорением транспорта веществ в клетку, особенно гидрофобных, за счет усиленного эмульгирования, как показано в [19, 20].

В связи с вышесказанным, в последующих экспериментах будет проанализировано действие более низких концентраций испытанных ПАВ на электрогенную активность штамма *M. luteus* 1-и. Возможно, это позволит определить диапазоны концентраций ПАВ, оказывающие положительное влияние на кинетику электрических параметров БТЭ. На основании этого могут быть сформулированы рекомендации к управлению процессами биологической очистки сточных вод, содержащих ПАВ, в технологии БТЭ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально показано, что цетилтриметиламмония бромид (катионный ПАВ) понижал электрические характеристики БТЭ на основе штамма *M. luteus* 1-и в концентрациях от 10 мг/л, лаурилсульфат натрия – от 100 мг/л, твин-80 – от 5 мл/л.

На примере SLS продемонстрирована взаимосвязь между подавлением электрогенной активности *M. luteus* 1-и при действии ПАВ и ингибированием роста культуры (а при определенных концентрациях загрязнителя – ее гибели). Кроме того, снижение электрогенной активности микроорганизмов и изменение кинетики их роста под воздействием SLS сопровождалось и изменением динамики окислительно-восстановительного потенциала анолита БТЭ. Это позволяет сделать вывод, что ухудшение эффективности работы исследуемых БТЭ при действии ПАВ в испытанных диапазонах концентраций связано с их токсическим действием на микробные клетки.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Коновалову Е.Ю. за предоставление штамма *M. luteus* 1-и.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского

автономного округа-Югры в рамках проекта № 2023-227-05 “Разработка эффективных методов ускорения деструкции нефтепродуктов в почвенно-климатических условиях Ханты-Мансийского автономного округа-Югра” (Пр. 10-П-1534 от 20.06.2023).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID авторов:

Д. И. Стом <http://orcid.org/0000-0001-9496-2961>;  
И. А. Топчий <http://orcid.org/0000-0002-9091-4062>;  
Г. О. Жданова <http://orcid.org/0000-0002-8355-9517>;  
Ю. Ю. Петрова <http://orcid.org/0000-0003-3702-2249>;  
Р. В. Лепикаш <https://orcid.org/0000-0001-7853-2937>;  
А. Б. Купчинский <http://orcid.org/0000-0001-8884-8636>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arora, J., Ranjan, A., Chauhan, A., Biswas, R., Rajput, V.D., and Sushkova, S., Surfactant pollution, an emerging threat to ecosystem: Approaches for effective bacterial degradation, *J. Appl. Microbiol.*, 2022, vol. 133, p. 1229. <https://doi.org/10.1111/jam.15631>
2. Massarweh, O. and Abushaikha, A.S., The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances, *Energy Reports*, 2020, vol. 6, p. 3150. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>
3. Sutormin, O.S., Kolosova, E.M., Torgashina, I.G., Kratasyuk, V.A., Kudryasheva, N.S., Kinstler, J.S., and Stom, D.I., Toxicity of Different Types of Surfactants via Cellular and Enzymatic Assay Systems, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, p. 515. <https://doi.org/10.3390/ijms24010515>
4. Choi, Y., Jung, E., Park, H., Jung, S., and Kim, S., Effect of initial carbon sources on the performance of a microbial fuel cell containing environmental microorganism *Micrococcus luteus*, *Korean Chem. Soc.*, 2007, vol. 28(9), p. 1591.
5. Chesnokova, A.N., Zakarchevsky, S.A., Zhdanova, G.O., and Stom, D.I., Electrochemical Parameters of Microbial Fuel Cells Based on the *Micrococcus luteus* Strain, New Ion-Exchange Membranes and Various Sugars, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 660. <https://doi.org/10.1134/S1023193523090057>
6. Stom, D.I., Saksonov, M.N., Gavlik, E.I., Zhdanova, G.O., Sasim, S.A., Kazarinova, T. Ph., Tolstoy, M.Yu., and Gescher, J., Effect of Sodium Lauryl Sulfate on Sorption of Cells of the Electrogenic Bacterium Strain *Micrococcus luteus* on Carbon Cloth, *Indian J.*

- Microbiol.*, 2023, vol. 63, p. 50.  
<https://doi.org/10.1007/s12088-023-01058-9>
7. Kuznetsov, A.V., Khorina, N.N., Konovalova, E.Yu., Amsheev, D.Yu., Ponamoreva, O.N., and Stom, D.I., Bioelectrochemical processes of oxidation of dicarboxylic amino acids by strain *Micrococcus luteus* 1-I in a biofuel cell, *IOP Conf Ser: Earth and Environ Sci*, 2021, vol. 808, 012038.  
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/808/1/012038>
  8. Stom, D.I., Zhdanova, G.O., Kalashnikova, O.B., Bulaev, A.G., Kashevskii, A.V., Kupchinsky, A.B., Vardanyan, N.S., Ponamoreva, O.N., Alferov, S.V., Saksonov, M.N., Chesnokova, A.N., and Tolstoy, M.Yu., Acidophilic Microorganisms *Leptospirillum* sp., *Acidithiobacillus* sp., *Ferroplasma* sp. As a Cathodic Bioagents in a MFC, *Geomicrobiol. Journal*, 2021, vol. 38(4), p. 340,  
 DOI: 10.1080/01490451.2020.1856980
  9. Стом, Д.И., Жданова, Г.О., Юдина, Н.Ю., Алферов, С.В., Чеснокова, А.Н., Толстой, М.Ю., Купчинский, А.Б., Саксонов, М.Н., Закарчевский, С.А., Энхдул, Т., Францетти, А., Рахимнеджад, М. Комплексный биопрепарат “Доктор Робик” как биоагент для утилизации фитомассы водных растений в биотопливных элементах. *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. № 1 (40). С. 50. [Stom, D.I., Zhdanova, G.O., Yudin, N.Yu., Alferov, S.V., Chesnokova, A.N., Tolstoy, M.Yu., Kupchinsky, A.B., Saksonov, M.N., Zakarchevskiy, S.A., Enkhdul, T., Franzetti, A., and Rahimnejad, M., The “Doctor Robik 109” complex biopreparation as a bioagent for utilizing aquatic plant phytomass in biofuel cells, *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology* (In Russian), 2022, vol. 12(1), p. 50.]  
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-50-63>
  10. Grigorova, R. and Norris, J.R., *Methods in Microbiology*, 1990, vol. 22, 618 p.
  11. Mushtaq, M., Al-Shalabi, E.W., and AlAmeri, W., A review on retention of surfactants in enhanced oil recovery: A mechanistic insight, *Geoenergy Sci. and Engineering*, 2023, vol. 230, 212243,  
<https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212243>
  12. Domracheva, L.I. and Simakova, V.S., Reactions of pro- and eukaryotic microorganisms to the action of synthetic surfactants (review) *Theoret. and Appl. Ecology*, 2018, №1, p. 5.
  13. Tominaga, M., Ohmura, K., Ototani, Sh., and Darmawan, R., Accelerating electricity power generation and shortening incubation period of microbial fuel cell operated in tidal flat sediment by artificial surfactant anode modification, *Biochem. Engineering Journal*, 2022, vol. 185, 108536.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108536>
  14. Pasternak, G., Askitosari, T.D., and Rosenbaum, M.A., Biosurfactants and synthetic surfactants in bioelectrochemical systems: a mini-review, *Front. Microbiol.*, 2020, vol. 358.  
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00358>
  15. Zhang, Y., Jiang, J., Zhao, Q., Gao, Y., Wang, K., Ding, J., Yu, H., and Yao, Y., Accelerating anodic biofilms formation and electron transfer in microbial fuel cells: role of anionic biosurfactants and mechanism, *Bioelectrochem.*, 2017, vol. 117, p. 48.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2017.06.002>
  16. Zhang, Y., Jiang, J., Zhao, Q., Wang, K., and Yu, H., Analysis of functional genomes from metagenomes: revealing the accelerate electron transfer in microbial fuel cell with rhamnolipid addition, *Bioelectrochem.*, 2018, vol. 119, p. 59.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2017.08.010>
  17. Cheng, P., Shan, R., Yuan, H.-R., Deng, L., and Chen, Y., Enhanced *Rhodococcus pyridinivorans* HR-1 anode performance by adding trehalose lipid in microbial fuel cell, *Bioresour. Technol.*, 2018, vol. 267, p. 774. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.006>
  18. Naik, S. and Jujjavarapu, S.E., Enhanced bioelectricity generation by novel biosurfactant producing bacteria in microbial fuel cells, *Environ. Technol. Innov.*, 2021, vol. 23, 101665.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101665>
  19. Hwang, J.-H., Kim, K.-Y., Resurreccion, E.P., and Lee, W.H., Surfactant addition to enhance bioavailability of bilge water in single chamber microbial fuel cells (MFCs), *J. Hazardous Mater.*, 2019, vol. 368, p. 732.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.007>
  20. Wen, Q., Kong, F., Ma, F., Ren, Y., and Pan, Zh., Improved performance of air-cathode microbial fuel cell through additional Tween 80, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196(3), p. 899.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.009>

УДК 544.643.076.2

## СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С КОМПОЗИТНЫМ АНОДОМ Si@O@Al И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛИТИЕМ, СФОРМИРОВАННЫМ *IN SITU* МЕТОДОМ

© 2024 г. С. В. Курбатов<sup>a, \*</sup>, Л. А. Мазалецкий<sup>b</sup>, А. А. Мироненко<sup>b</sup>, В. В. Наумов<sup>b</sup>, А. С. Рудый<sup>b, \*\*</sup>, А. М. Скундин<sup>c</sup>, Д. Э. Пухов<sup>d</sup>, М. А. Смирнова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

<sup>b</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

<sup>c</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>d</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150067 Россия

\*e-mail: kurbatov-93@bk.ru

\*\*e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

В работе сравниваются характеристики твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов со структурой Ti/Анод/LiPON/LiCoO<sub>2</sub>/Ti и безанодного варианта Ti/LiPON/LiCoO<sub>2</sub>/Ti. В качестве анодов использовались композит Si@O@Al толщиной 154 и 15 нм, а также предварительно литированный композит Li<sub>x</sub>Si@O@Al толщиной 192 нм. В “безанодном” варианте литиевый анод формировался методом *in situ*. Аккумуляторы с анодами Si@O@Al толщиной 154 нм и Li<sub>x</sub>Si@O@Al отличаются хорошей циклируемостью, что обусловлено умеренным изменением объема во время внедрения/экстракции ионов лития и надежным сцеплением с твердым электролитом LiPON. Аккумуляторы с литиевым анодом, сформированным *in situ*, перспективны с точки зрения высокой удельной энергоемкости, но имеют плохую циклируемость из-за отслоения верхнего токоотвода. Введение слоя Si@O@Al толщиной ~15 нм между LiPON и токоотводом позволяет сохранить высокую энергоемкость, характерную для литиевых анодов, и улучшить циклируемость.

**Ключевые слова:** тонкопленочный литий-ионный аккумулятор, удельная емкость, удельная энергия, циклируемость

**DOI:** 10.31857/S0424857024090056, **EDN:** OHYKJR

# COMPARISON OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THIN-FILM BATTERIES WITH A COMPOSITE ANODE Si@O@Al AND LITHIUM METAL FORMED BY *IN SITU* METHOD

© 2024 г. S. V. Kurbatov<sup>a, \*</sup>, L. A. Mazaletsky<sup>b</sup>, A. A. Mironenko<sup>b</sup>, V. V. Naumov<sup>b</sup>, A. S. Rudy<sup>b, \*\*</sup>, A. M. Skundin<sup>c</sup>, D. E. Pukhov<sup>d</sup>, M. A. Smirnova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>RUDN University, 6 Miklukho-Maklaya St, Moscow, 117198 Russian Federation

<sup>b</sup>P.G. Demidov Yaroslavl State University, 14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003 Russian Federation

<sup>c</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>d</sup>Valiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl branch, Yaroslavl, Russian Federation

\*e-mail: kurbatov-93@bk.ru

\*\*e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Received May 16, 2024; revised August 19, 2024; accepted August 26, 2024

This study compares the electrochemical characteristics of solid-state thin-film lithium-ion batteries with two different structures: Ti/Anode/LiPON/LiCoO<sub>2</sub>/Ti (with an anode) and Ti/LiPON/LiCoO<sub>2</sub>/Ti (anode-free). Si@O@Al composite anode with thicknesses of 154 and 15 nm, as well as pre-lithiated Li<sub>x</sub>Si@O@Al composite with a thickness of 192 nm, were used as anodes. In anode-free batteries, the lithium anode was formed by the *in situ* method. Batteries with 154 nm Si@O@Al and Li<sub>x</sub>Si@O@Al anodes have good cyclability due to their moderate volume change during lithium-ion insertion/extraction and reliable adhesion to the LiPON solid electrolyte. These batteries are promising in terms of high energy density due to the lithium anode formation *in situ*, although they have poor cycling performance due to peeling off the upper current collector. The introducing of a Si@O@Al thin film with a thickness of ~15 nm between the LiPON and the current collector allows maintaining the high energy density that is inherent in batteries with lithium anodes, while also improving their cyclability.

**Keywords:** thin-film lithium-ion battery, specific capacity, energy density, cyclability

## ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные твердотельные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА) [1, 2] являются перспективными источниками питания для автономных миниатюрных устройств, включая микроэлектромеханические системы (МЭМС), медицинские имплантаты, активные метки радиочастотной идентификации (RFID-метки) и системы на кристалле (System-on-Chip). По принципу действия ТТЛИА схожи с традиционными литий-ионными аккумуляторами с жидким электролитом (ЛИА), однако они полностью исключают возможность прораствания дендритов лития, что принципиально повышает их пожаробезопасность и надежность. Кроме того, переход к полностью твердотельной конструкции позволяет сделать аккумуляторы гибкими и уменьшить их геометрические размеры до нескольких квадратных миллиметров, а с помощью литографических методов — вплоть до  $0.5 \times 0.5$  мм<sup>2</sup> [3]. Однако до широкого внедрения ТТЛИА необходимо решить ряд задач [4–6], включая разработку твердого электролита с высокой ионной проводимостью ( $\sigma_{\text{Li}^+} > 10^{-3}$  См/см), что на три

порядка больше, чем у твердого электролита LiPON ( $\sigma_{\text{Li}^+} \sim 3 \times 10^{-6}$  См/см) [7], а также повышение удельной энергии аккумулятора.

Удельная энергия ( $W_{\text{dis}}$ ) может быть увеличена двумя способами — за счет повышения емкости электродов и/или разрядного напряжения. Это следует напрямую из расчетной формулы:

$$W_{\text{dis}} = Q_{\text{dis}} \cdot \bar{U}_{\text{dis}}, \quad (1)$$

где  $Q_{\text{dis}}$  — удельная разрядная емкость, которая обычно рассчитывается на 1 см<sup>2</sup> активной площади ТТЛИА и 1 мкм толщины катодного слоя,  $\bar{U}_{\text{dis}}$  — среднее разрядное напряжение аккумулятора, которое находят путем интегрирования разрядной кривой  $U_{\text{dis}}(t)$ :

$$\bar{U}_{\text{dis}} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} U_{\text{dis}}(t) dt. \quad (2)$$

Первый способ увеличения удельной энергии представляется затруднительным в случае ТТЛИА. Это связано как с фундаментальными причинами ограниченности удельной емкости положительного электрода, так и с технологическими трудностями получения тонких пленок

с необходимой кристаллической структурой. Показательным примером является катодный материал  $V_2O_5$  с теоретической удельной емкостью 883 мА ч/г. На практике теоретическая емкость тонкопленочного катода  $V_2O_5$  оказалась труднодостижимой ввиду наличия в материале множества дополнительных оксидных фаз, обладающих более низкой удельной емкостью [8]. Поэтому, целесообразно сконцентрироваться на увеличении удельной энергии ТТЛИА за счет повышения разрядного напряжения.

Электрохимическая стабильность твердых электролитов позволяет, с одной стороны, использовать катоды с напряжением  $\sim 5$  В (относительно  $Li^0/Li^+$ ), например,  $LiCoPO_4$ ,  $LiNiVO_4$  или  $Li_2CoPO_4F$  [9], а с другой стороны, металлический литий, имеющий самый низкий стандартный потенциал ( $-3.040$  В относительно стандартного водородного потенциала). Однако литий чрезвычайно активный металл, который реагирует с  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CO_2$  из атмосферы, поэтому для таких аккумуляторов требуется надежная герметизация. Кроме того, при большой теоретической емкости лития 3828 мА ч/г, его практическая емкость составляет всего лишь 380–800 мА ч/г. Причина кроется в инкапсуляции лития, т.е. образовании при заряде вокруг кристаллитов лития пассивирующей пленки. Кроме того, аккумуляторы с металлическим литием небезопасны при эксплуатации. Дополнительной проблемой анода из металлического лития в твердотельных аккумуляторах является образование пустот на границе с твердым электролитом, что приводит к сокращению активной площади аккумулятора [10].

Применение альтернативных анодных материалов в ТТЛИА, таких как кремний и композиты на его основе, ведет к снижению среднего разрядного напряжения аккумулятора и, следовательно, к уменьшению удельной энергии. Тем не менее, их использование может быть оправдано при условии более высокой циклируемости по сравнению с литиевыми аккумуляторами. Применение чистого кремния в ТТЛИА возможно только при определенных условиях [11, 12], включая малую толщину анода ( $< 80$  нм) и ограниченное потенциальное окно. В этом случае ТТЛИА с кремниевым анодом может пройти до 1500 циклов заряда-разряда с незначительной потерей емкости. Более широкие возможности предоставляют композитные материалы, например  $Si@O@Al$  [13], который в составе ТТЛИА выдерживает до тысячи циклов заряд-разряд [14].

Немаловажным условием высокой циклируемости безлитиевых ТТЛИА является кулоновская эффективность. Если в аккумуляторе изначально не предусмотрен избыток  $Li$ , то для обеспечения долгосрочной службы (более 5000 циклов) кулоновская эффективность должна составлять не менее 99.9%.

Один из способов решения указанных проблем, при сохранении высокой удельной емкости ТТЛИА, состоит в использовании так называемых “безанодных” аккумуляторов (“anode-free batteries”), в которых активный материал отрицательного электрода (металлический литий), формируется *in situ* [15–20]. Суть способа в том, что ТТЛИА исходно изготавливается без анодного слоя, т.е. на твердый электролит сразу наносится металлический токоотвод. В процессе заряда ионы лития экстрагируются из положительного электрода и, восстанавливаясь, осаждаются в виде слоя металла на границе раздела между твердым электролитом и токоотводом. В процессе разряда литий возвращается обратно в положительный электрод.

Ниже приведено описание результатов испытания “безанодного” ТТЛИА и сопоставление его разрядных характеристик с характеристиками аккумуляторов с композитным анодом  $Si@O@Al$ . “Безанодный” ТТЛИА сравнивается с аккумуляторами трех типов, имеющих одинаковую структуру  $Ti/Anode/LiPON/LiCoO_2/Ti$ , но отличающихся толщиной анода и содержанием лития в анодном материале. В качестве анода выступают слои  $Si@O@Al$  толщиной 154 и 15 нм, а также  $Li_xSi@O@Al$  толщиной 192 нм. Такой подход позволяет исследовать зависимость удельной емкости, удельной энергии, разрядного напряжения и темпа деградации ТТЛИА от природы анода, его толщины и степени его предварительного литирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Нанесение слоев ТТЛИА*

В качестве подложек использовались стандартные кремниевые пластины КЭФ-1.0 (100) диаметром 76 мм со слоем термического оксида толщиной  $\sim 1$  мкм. Перед нанесением слоев подложки обрабатывались в смеси Каро ( $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 2$  по об. дол.) при температуре около  $75^\circ C$  в течение 5 мин. Дополнительная очистка подложки проводилась в плазме непосредственно перед нанесением слоев. Слои

тонкопленочных аккумуляторов наносились через металлические маски (трафареты) методом высокочастотного магнетронного распыления на установке SCR 651 “Tetra” (Alcatel, Франция). Слои наносились в следующей последовательности: нижний токоотвод Ti, катод LiCoO<sub>2</sub> (LCO), твердый электролит LiPON, анод (варьировался) и верхний токоотвод Ti. Параметры нанесения отдельных слоев приведены в табл. 1. Слои LCO и LiPON наносились через одну маску без выноса на атмосферу.

Мишени для распыления имели форму диска диаметром 100 мм и толщиной 6 мм, изготовленного из порошков соответствующего состава методом горячего прессования в ООО “Гирмет” г. Москва. Мишень состава Si<sub>3</sub>Al<sub>0.64</sub>·0.12Li<sub>2</sub>O была синтезирована на основе Si<sub>3</sub>Al путем частичного замещения алюминия на оксид лития

(Li<sub>2</sub>O). Для усиления адгезии между Si@O@Al и LiPON был введен буферный слой. Для этого на LiPON предварительно наносился тонкий, толщиной ~5 нм слой Si–Al без кислорода. Далее Si–Al подвергался бомбардировке ионами аргона при давлении 1.75 Па и напряжении смещения –5 В, в течение 5 мин для более эффективного сцепления этого слоя с поверхностью LiPON. Поверх буферного слоя Si–Al наносился анодный слой Si@O@Al. Аналогичная процедура выполнялась при изготовлении образцов с литированным анодом Li<sub>x</sub>Si@O@Al. Для изготовления “безанодных” ТТЛИА, на этапе нанесения анодного слоя часть окон в маске перекрывалась дополнительным экраном. На рис. 1 представлены этапы нанесения слоя Si@O@Al: образцы с номерами 1, 2, 3 и 7 – изготовлены с анодом, 4, 5, 6, 8 и 9 – “безанодные”.

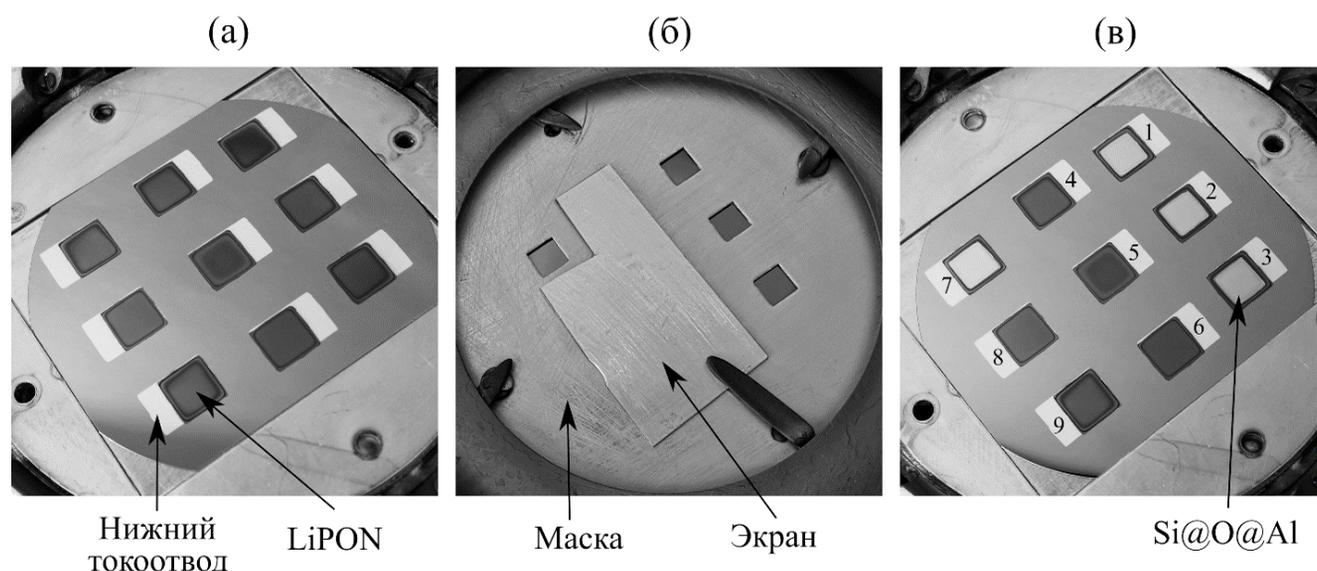


Рис. 1. (а) – подложка с аккумуляторами после нанесения LiPON, (б) – маска для нанесения анодного слоя с дополнительным экраном, (в) – подложка после нанесения анодного слоя (в данном случае Si@O@Al).

Таблица 1. Параметры нанесения аккумуляторных слоев

Слой	Мишень	Давление, Па	Состав и расход газа, н.см <sup>3</sup> /мин	Расстояние между мишенью и подложкой, мм	Мощность магнетрона, Вт
Токоотводы Ti	Ti	0.2	20 (Ar)	105	300
Анод Si@O@Al	Si <sub>3</sub> Al	1.75	200 (Ar) 0.6 (O <sub>2</sub> )	95	400
Анод Li <sub>x</sub> Si@O@Al	Si <sub>3</sub> Al <sub>0.64</sub> ·0.12Li <sub>2</sub> O	1.75	200 (Ar) 0.6 (O <sub>2</sub> )	95	400
Электролит LiPON	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	50 (N <sub>2</sub> )	95	150
Катод LCO	LiCoO <sub>2</sub>	1	20 (Ar) 5 (O <sub>2</sub> )	95	200

В одной партии, на одной подложке изготавливались 9 образцов ТТЛИА с активной площадью  $0.25 \text{ см}^2$ . После изготовления образцы разделялись и ламинировались полимерной пленкой толщиной 60 мкм для защиты от окружающей среды. Далее, с помощью токопроводящего клея “Контактол-А” (Keller, Россия) к Ti-токоотводам приклеивались медные электроды, посредством которых образцы подключались к измерительному прибору.

### Методы исследования

Толщина слоев ТТЛИА измерялась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 40 (Carl Zeiss, Германия). Элементный анализ слоев, за исключением лития, проводился методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) с помощью приставки EDAX к СЭМ Quanta 3D 200i (FEITM, Нидерланды). Отношение Li/Co в слое LCO определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для этого слой LCO толщиной  $\sim 1$  мкм, нанесенный на кремниевую подложку размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ , растворялся в водном растворе  $\text{HNO}_3$  (концентрация 5 моль/дм<sup>3</sup>) при температуре  $50^\circ\text{C}$ . Полученный раствор анализировался с помощью спектрометра iCAP6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) в Курчатовском комплексе химических исследований (ИРЕА). Калибровка проводилась с использованием стандартных растворов, приготовленных из одноэлементных веществ, с разным соотношением Li/Co. Калибровка была опробована на порошке  $\text{LiCoO}_2$  (99%) производства ООО “Катодные материалы” г. Новосибирск. По данным ИСП-АЭС, соотношение Li/Co для порошка составляло 0.95. Таким образом, относительная погрешность метода ИСП-АЭС составляет примерно 5%.

Структура пленки LCO была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) на спектрометре EnSpectr R532 (ООО “Спектр-М”, Россия). Спектр снимался в режиме: длительность экспозиции — 3000 мс, количество измерений — 100. Анализировался участок спектра  $350\text{--}850 \text{ см}^{-1}$ .

Для определения плотности слой LCO толщиной 940 нм был нанесен на отдельную подложку Ti(200 нм)/SiO<sub>2</sub>(1000 нм)/Si размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ . Подслой титана (200 нм) использовался для воспроизведения микроструктуры

слоя LCO в составе ТТЛИА. Масса LCO определялась методом взвешивания подложки до и после нанесения слоя. Для взвешивания использовались лабораторные весы ВЛ-224В (Госметр, Россия), которые имеют I специальный класс точности. Масса слоя LCO после вычета подложки составила  $m_{\text{film}} = 0.0105 \pm 0.0006 \text{ г}$ . Толщина слоя измерялась на сколе с помощью СЭМ Supra 40. Плотность слоя рассчитывались по формуле  $\rho = m_{\text{film}}/V_{\text{film}}$ , где  $V_{\text{film}} = d_{\text{film}} \cdot S$  — объем слоя.

Характеристики готовых аккумуляторов исследовались методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием потенциостатов-гальваностатов Р-20Х8 и Р-40Х (Elins, Россия). Зависимости ЦВА снимались в диапазоне напряжений от 1.5 до 4.2 В для образцов с анодами Si@O@Al толщиной 154 и 15 нм и от 1.0 до 4.1 В для Li<sub>x</sub>Si@O@Al и “безанодного” образца. Скорость развертки напряжения составляла 1 мВ/с. Все испытания проводились при комнатной температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Длительное циклирование проводилось при плотности тока  $32 \text{ мкА/см}^2$ . Пределы напряжения подбирались под конкретную электрохимическую систему с учетом данных ЦВА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование аккумуляторных слоев

На рис. 2 показаны СЭМ-изображения поперечного скола ТТЛИА. Катодный слой LCO на поперечном сколе имеет мелкозернистую столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно подложке. Такая структура характерна для LCO, нанесенного при комнатной температуре [21]. Из-за столбчатой структуры поверхность LCO шероховатая, высота неровностей достигает 10 нм. После нанесения пленки LiPON происходит сглаживание поверхности. Такого рода сглаживание является преимуществом стеклообразного твердого электролита LiPON перед кристаллическими твердыми электролитами. После сглаживания верхняя пленка Si@O@Al плотно прилегает к поверхности LiPON. Плотный контакт наряду с адгезионным слоем Si-Al увеличивает устойчивость интерфейса LiPON/Si@O@Al к циклическим изменениям объема анода. Если на сколе LCO видна столбчатая структура, то сколы анодных слоев Si@O@Al (рис. 2а) и Li<sub>x</sub>Si@O@Al (рис. 2в) выглядят однородными. Границы Ti/Si@O@Al и Ti/Li<sub>x</sub>Si@O@

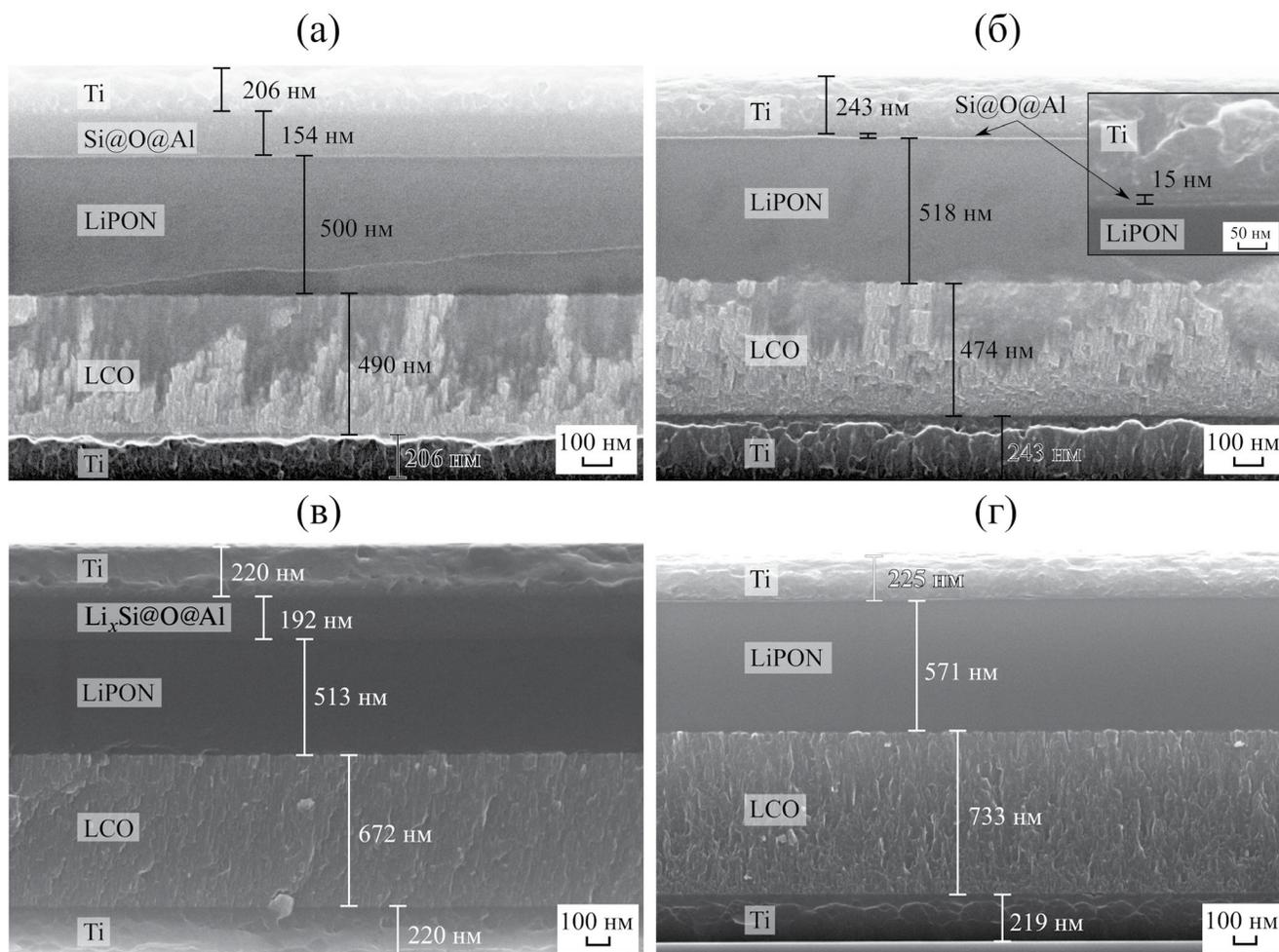


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного скола ТТЛИА: (а) – с анодом Si@O@Al толщиной 154 нм, (б) – образец с анодом Si@O@Al толщиной 15 нм, (в) – с литированным анодом  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  и (г) – “безанодный” образец.

Al на сколе выглядят ровными, без отслоений. На рис. 2г представлен типичный “безанодный” аккумулятор. Титан известен как один из лучших адгезионно-активных материалов, однако при скалывании в некоторых местах титановый токоотвод отделился от LiPON.

В табл. 2 представлены данные элементного анализа слоев ТТЛИА. Отношение Al/Si в образце Si@O@Al составляет 0.25, что несколько ниже по сравнению со стехиометрическим составом мишени  $\text{Si}_3\text{Al}$  (Al/Si=0.33). Неожиданно сильное отклонение состава обнаружено в слое  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ . Здесь отношение Al/Si составляет 0.06, что ниже в 3.5 раза по сравнению с отношением элементов для мишени  $\text{Si}_3\text{Al}_{0.64} \cdot 0.12\text{Li}_2\text{O}$  (Al/Si = 0.21). Такое отклонение вероятно связано с уменьшением скорости распыления алюминия мишени с добавкой  $\text{Li}_2\text{O}$ . Отношение элементов P, O и N в пленке LiPON удовлетворяют требованиям для электролита  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$  где

$2.6 \leq x \leq 3.5$ ,  $1.9 \leq y \leq 3.8$  и  $0.1 \leq z \leq 1.3$  [22]. Состав катодной пленки LCO, определенный с помощью методов ЭДРА и ИСП-АЭС, близок к стехиометрии мишени  $\text{LiCoO}_2$ .

Средняя плотность LCO, измеренная в данной работе, составляет  $4.5 \pm 0.4$  г/см<sup>3</sup>, что ниже, чем у объемного кристаллического материала  $\text{LiCoO}_2$  – 5.05 г/см<sup>3</sup> [23]. Плотность и элементный состав позволяют оценить теоретическую удельную емкость слоя LCO. Теоретическая емкость  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  при условии, что извлекается весь литий ( $0 < x < 1$ ) составляет 274 мА ч/г. В действительности, обратимый диапазон ограничен значениями  $0.5 < x < 1$ , а выход за нижний предел  $x = 0.5$  приводит к переходу из гексагональной в моноклинную структуру [24] и резкому уменьшению емкости. Следовательно, теоретическая обратимая емкость слоя LCO составляет  $Q_{\text{теор}}^M \approx 137$  мА ч/г [25]. В случае тонких пленок, удобно работать с удельной объемной емкостью

**Таблица 2.** Элементный состав функциональных слоев ТТЛИА

Слой	Метод	Состав, ат. %	Стехиометрическая формула
Si@O@Al	ЭДРА	Si – 63.6 O – 16 Al – 20.4	SiO <sub>0.25</sub> Al <sub>0.32</sub>
Li <sub>x</sub> Si@O@Al	ЭДРА	Si – 65.9 O – 29.8 Al – 4.2	Li <sub>x</sub> SiO <sub>0.45</sub> Al <sub>0.06</sub>
LiPON	ЭДРА	P – 25.4 O – 62.6 N – 12.0	Li <sub>x</sub> PO <sub>2.5</sub> N <sub>0.47</sub>
LCO	ЭДРА и ИСП-АЭС	Li – 26.6 Co – 26.6 O – 46.8	LiCoO <sub>1.76</sub>

в единицах мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм), где 1 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм) = 10 мА ч/см<sup>3</sup>. Удельная объемная емкость связана с удельной массовой емкостью соотношением  $Q^V_{\text{теор}} = Q^M_{\text{теор}} \rho$ , тогда для плотности  $\rho(\text{LCO}) = 4.5 \text{ г/см}^3$  получаем 616.5 мА ч/см<sup>3</sup> или 61.6 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм). Оценим удельную объемную емкость анода Si@O@Al. Если принять удельную емкость Si@O@Al равной 1500 мА ч/см<sup>2</sup> [26], а среднюю плотность ~2.2 г/см<sup>3</sup>, то  $Q^V_{\text{теор}}$  будет приблизительно равна 330 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм). Таким образом, баланс емкостей электродов равной площади соответствует отношению толщин слоев  $d(\text{LCO})/d(\text{Si@O@Al}) = 5.3$  (т.е. катоду с толщиной 500 нм соответствует анод с толщиной 94 нм).

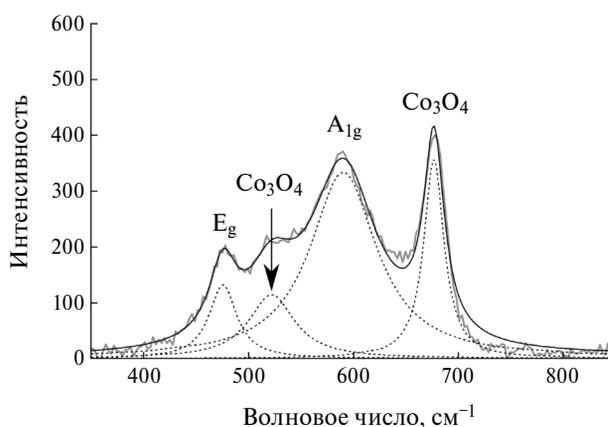
На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния слоя LCO после удаления фона и спектральной подгонки с использованием функции Гаусса.

В спектре LCO разрешены четыре пика: 477 см<sup>-1</sup>, 521 см<sup>-1</sup>, 590 см<sup>-1</sup> и 672 см<sup>-1</sup>. Первый и третий пики соответствуют колебательным модам растяжения Co-O ( $E_g$ ) и изгиба O-Co-O ( $A_{1g}$ ) гексагональной структуры HT-LiCoO<sub>2</sub> (пространственная группа  $R-3m$ ) [27, 28]. Несмотря на значительный разброс в литературных данных относительно положений пиков  $E_g$  и  $A_{1g}$ , разница между ними примерно равна  $\Delta = 110 \text{ см}^{-1}$ , что очень близко к результатам настоящей работы 113 см<sup>-1</sup>. Пики 521 и 672 см<sup>-1</sup> принадлежат примесной фазе Li<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [28, 29], хотя раман-активными являются только колебания структурных звеньев Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Фаза Li<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ранее была обнаружена в пленках LCO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления [30] и импульсно-лазерного испарения [31].

Таким образом, катодный слой LCO, нанесенный на подложку без дополнительного нагрева, содержит как высокотемпературную гексагональную фазу HT-LiCoO<sub>2</sub>, так и примесную фазу Li<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, обедненную литием и кислородом.

#### Электрохимические испытания ТТЛИА

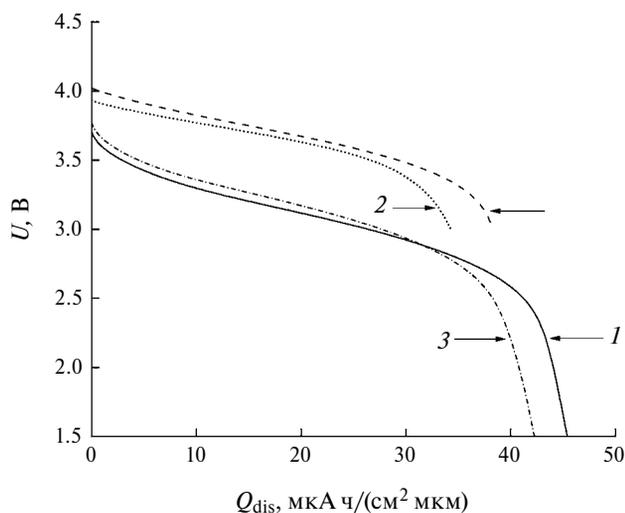
На рис. 4 представлены разрядные кривые образцов с анодами Si@O@Al, Li<sub>x</sub>Si@AO@Al и “безанодных” аккумуляторов. Все образцы с анодами имели порядковые номера 1–3 в своей партии, “безанодный” образец – 4. Наибольшая удельная емкость 45.45 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм) была получена для образца с анодом Si@O@Al толщиной 154 нм, что составляет 74% от расчетного значения емкости катода 61.6 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм). Наименьшая удельная емкость 34.3 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм) (56% от расчетной) получена для образца с тонким анодом Si@O@Al. Промежуточные значения



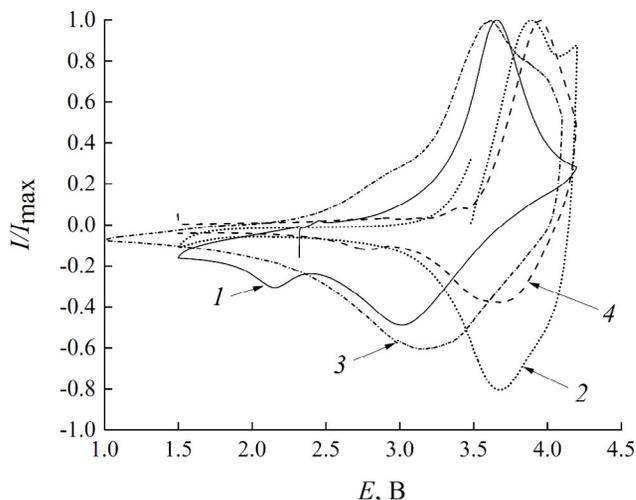
**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния катодного слоя LCO, нанесенного на подложку со структурой Ti(200 нм)/SiO<sub>2</sub>(900 нм)/Si.

емкостей получены для образцов с литированным анодом  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{AO}@\text{Al}$  – 42.3 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм) (69% от расчетной) и “безанодного” аккумулятора – 38.3 мкА ч/(см<sup>2</sup> мкм) (62% от расчетной). Однако благодаря более высокому рабочему напряжению ~3.7 В, удельная энергия “безанодного” ТТЛИА превосходит удельную энергию сопоставимых по удельной емкости аккумуляторов с анодами  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -154 нм и  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  с рабочим напряжением ~3.0 В (табл. 3).

На рис. 5 представлены ЦВА образцов с различными анодами. Основной пик на положительном полуцикле ЦВА соответствует реакции окисления  $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$  катода во время заряда аккумулятора, которая сопровождается экстракцией  $\text{Li}^+$  из катодной матрицы. Пик на отрицательном полуцикле соответствует реакции восстановления  $\text{Co}^{+4}/\text{Co}^{+3}$  во время разряда и внедрения  $\text{Li}^+$  обратно в катод. Положение пиков зависит от материала анода. Экстремумы ЦВА-пиков “безанодного” образца соответствуют потенциалам 3.97 В и 3.69 В. В данном случае положение пиков отсчитывается от потенциала металлического лития, который осаждается *in situ* на границе  $\text{LiPON}/\text{Ti}$ . Для сравнения, окислительно-восстановительный потенциал хорошо кристаллизованной



**Рис. 4.** Сравнение разрядных кривых анодных и “безанодных” ТТЛИА. Обозначения на рисунке: 1 –  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  (154 нм)/ $\text{LiPON}$  (500 нм)/ $\text{LCO}$  (490 нм), 2 –  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  (15 нм)/ $\text{LiPON}$  (518 нм)/ $\text{LCO}$  (474 нм), 3 –  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  (192 нм) / $\text{LiPON}$  (513 нм)/ $\text{LCO}$  (672 нм) и 4 – “безанодный” ТТЛИА со структурой (*in situ* Li)/ $\text{LiPON}$ (571 нм)/ $\text{LCO}$ (733 нм). Плотность тока равна 32 мкА/см<sup>2</sup>, потенциальное окно 1.5 В – 3.8 для ТТЛИА с анодами  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -154 нм и  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ , 3.0 – 4.0 В для “безанодного” и  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -15 нм.



**Рис. 5.** ЦВА образцов ТТЛИА с различными анодами. Нумерация на рисунке соответствует образцам с анодами: 1 –  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -154 нм, 2 –  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -15 нм, 3 –  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  и 4 – “безанодный”. Скорость развертки потенциала – 0.5 мВ/с, пределы циклирования 1.5 В-4.2 для ТТЛИА с анодами  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -154,  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ -15 нм и “безанодного” образца, 1.0-4.1 В для образца  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ .

пленки  $\text{LiCoO}_2$  с гексагональной кристаллической структурой ( $\text{HT-LiCoO}_2$ ) находится в пределах 3.8 – 4.2 В относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$  [32]. Данные ЦВА для “безанодного” образца подтверждают наличие высокотемпературной гексагональной фазы  $\text{HT-LiCoO}_2$  в слое  $\text{LCO}$ . С другой стороны, обнаруженные пики достаточно широкие, что свидетельствует о нанокристаллическом строении катода. Похожая картина наблюдалась после отжига тонкой пленки  $\text{LCO}$  при температуре 500 °С [33].

Образцы с анодом  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  толщиной 154 нм и  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  толщиной 192 нм имели экстремумы при потенциалах 3.65 В/3.02 В и 3.6 В/3.2 В соответственно. В первом случае потенциалы измерялись относительно потенциала литирования  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  ~0.2 В (относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ ) и делитирования  $\text{Li}_x\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  при потенциале ~0.6 В (относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ ) [34]. Экстремумы основных ЦВА-пиков образца с тонким  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  (15 нм) находятся при потенциалах 3.89 и 3.68 В. Данные значения близки к потенциалам, полученным для “безанодного” образца. Это связано с тем, что емкость анода несопоставимо меньше емкости катода. В процессе заряда избыток ионов лития из катода осаждается в виде металла на границе  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}/\text{Ti}$ , аналогично процессу в “безанодных” аккумуляторах. Таким образом, образцы ТТЛИА с тонким

анодным слоем Si@O@Al представляют собой переходный тип между анодным и “безанодным” аккумуляторами.

На ЦВА некоторых образцов также наблюдалась вторая пара более слабых пиков. Для “безанодных” образцов экстремумы дополнительных пиков располагались при потенциалах  $\sim 3.39$  и  $\sim 2.78$  В, а для образцов с анодом Si@O@Al-154 нм – при потенциалах  $\sim 2.45$  и  $\sim 2.15$  В. Данные пики, вероятно, связаны с окислительно-восстановительными процессами в примесной фазе  $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$  [35].

На рис. 6 представлены зависимости разрядной емкости различных ТТЛИА от номера цикла. Для удобства сравнения разрядные емкости были нормированы относительно емкости, полученной в ходе первого рабочего цикла. Образцы с анодами Si@O@Al-154 нм, Si@O@Al-15 нм и  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  прошли суммарно по 100 циклов, а “безанодный” образец – 74 цикла. Образцы с анодами Si@O@Al-154 и  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  демонстрируют хорошую циклируемость.

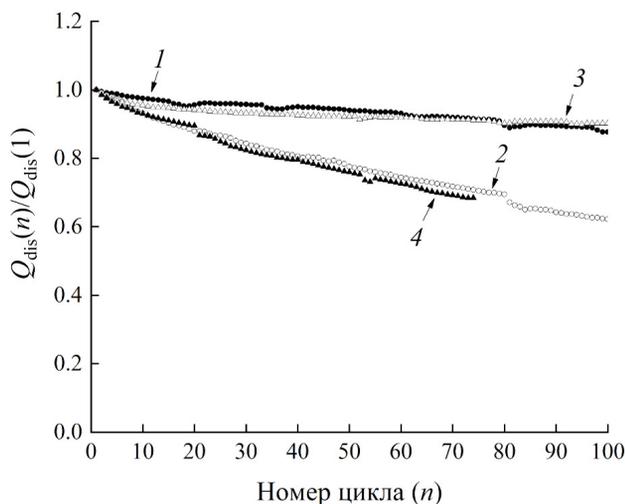
Циклируемость аккумуляторов удобно сравнивать с помощью параметра – темпа деградации ( $f_d^{\text{cyc}}$ ), который показывает относительное падение емкости за один цикл и рассчитывается по формуле:

$$f_d^{\text{cyc}} = \frac{Q_{\text{dis}}(1) - Q_{\text{dis}}(n)}{Q_{\text{dis}}(1) \cdot n} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $n$  – количество пройденных циклов,  $Q_{\text{dis}}(1)$  – разрядная емкость в первом цикле и  $Q_{\text{dis}}(n)$  – разрядная емкость в  $n$ -м цикле. Темпы деградации образцов Si@O@Al-154 нм и  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  составили 0.12%/цикл и 0.10%/цикл соответственно. Образец с тонким анодом Si@O@Al-15 нм потерял 38% от первоначальной емкости за 100 циклов ( $f_d^{\text{cyc}} \approx 0.38\%/цикл$ ), а “безанодный” образец – 32% за 74 цикла ( $f_d^{\text{cyc}} \approx 0.43\%/цикл$ ).

В случае “безанодных” аккумуляторов деградация значительно ускоряется за счет неравномерного *in situ* осаждения лития на границе с электролитом, что также отмечалось в других работах [10, 36]. Это хорошо видно на СЭМ-изображении поперечного скола “безанодного” образца после циклирования (см. рис. 7). Кроме того, адгезия лития к титановому токоотводу невелика, а необходимый контакт создается в основном за счет ламинирующей пленки. После удаления пленки верхний токоотвод легко отшелушивается. Сравнительно хорошая циклируемость аккумуляторов с анодами Si@O@Al-154 нм или  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  обусловлена сочетанием надежного адгезионного сцепления анода и электролита, а также умеренным изменением объема анодного слоя во время циклирования. Последнее достигается за счет баланса емкостей анода и катода. Во всех случаях кулоновская эффективность составляла более 99%. Из этого следует, что основным механизмом деградации является уменьшение активной площади ТТЛИА в результате медленного механического разрушения контакта с верхним токоотводом.

В табл. 3 сведены характеристики аккумуляторов с различными анодами. Аккумуляторы с анодами Si@O@Al-154 нм и  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  обладают рядом преимуществ, включая широкий диапазон рабочих напряжений, относительно высокую емкость и низкий темп деградации. “Безанодные” аккумуляторы имеют высокое рабочее напряжение и, как следствие, наибольшую энергоемкость среди представленных образцов. Однако высокий темп деградации нивелирует это преимущество после первых 20 циклов. Можно отметить, что добавление тонкого слоя Si@O@Al немного улучшает циклируемость по сравнению с “безанодными” ТТЛИА, при этом сохраняется высокое рабочее напряжение, характерное для “безанодных” ТТЛИА или аккумуляторов с литиевым металлическим анодом.



**Рис. 6.** Зависимость разрядной емкости от номера цикла. Нумерация на рисунке соответствует образцам с анодами: 1 – Si@O@Al-154 нм, 2 – Si@O@Al-15 нм, 3 –  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  и 4 – “безанодный”. Плотность тока заряда-разряда  $32 \text{ мкА/см}^2$ . Для образцов с анодами Si@O@Al-154 нм и  $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$  использовалось потенциальное окно 1.5 – 3.8 В, для “безанодного” образца и с тонким анодом Si@O@Al-15 нм – окно 3.0 – 4.0 В.

Таблица 3. Параметры ТТЛИА с различными анодами

Тип анода	Окно, В	$Q_{dis}^V$ , мкА ч/(см <sup>2</sup> мкм)	$\bar{U}_{dis}$ , В	$W_{dis}^V$ , мкВт ч/(см <sup>2</sup> мкм)	$f_d^{cyc}$ , %/цикл
Si@O@Al-154 нм	1.5–3.8	45.5	3.0	136.5	0.12
Si@O@Al-15 нм	3.0–4.0	34.3	3.63	124.5	0.38
Li <sub>x</sub> Si@O@Al	1.5–3.8	42.3	3.06	129.4	0.10
“Безанодный” ( <i>in situ</i> Li)	3.0–4.0	38.3	3.66	140.2	0.43

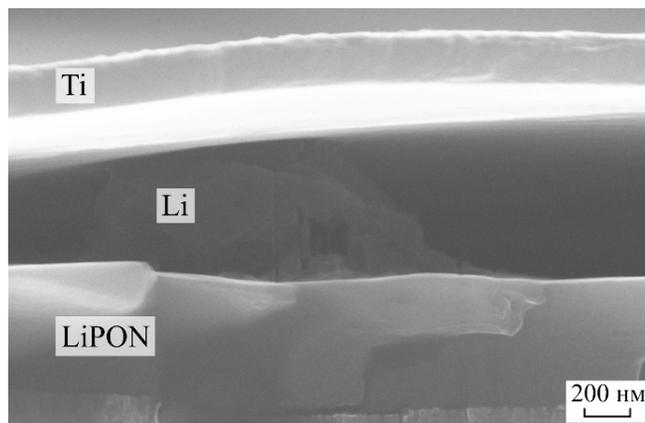


Рис. 7. СЭМ-изображения поперечного скола “безанодного” ТТЛИА после циклирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, “безанодные” аккумуляторы представляют интерес в связи с упрощением технологии изготовления ТТЛИА и относительно высокой удельной энергией. Однако циклируемость “безанодных” аккумуляторов целиком определялась качеством герметизации. Здесь герметизация, кроме основной барьерной функции, обеспечивала механический прижим верхнего титанового токоотвода к LiPON. Напротив, хорошая циклируемость образцов с композитными анодами Si@O@Al-154 нм и Li<sub>x</sub>Si@O@Al достигается благодаря правильно подобранным толщинам анода и катода, а также улучшенному адгезионному сцеплению с LiPON за счет введения буферного слоя Si-Al. Образец с анодом Si@O@Al-15 нм имел переходные характеристики — разрядное напряжение составляло 3.63 В, что всего на 0.03 В меньше, чем у “безанодного” образца, кроме того, наблюдалось снижение темпа деградации. Надо полагать, что более тонкая подстройка толщины Si@O@Al позволит обеспечить компромисс между высокой удельной энергией и циклируемостью.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Выражаем благодарность сотрудникам Курчатовского комплекса химических исследований (ИРЕА) за проведение анализа методом ИСП-АЭС.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ЯргУ № FENZ-2024-0005.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Skundin, A., Kulova, T., Rudy, A., and Mironenko, A., *All solid state thin-film lithium-ion batteries: materials, technology, and diagnostics*. CRC Press, 2021, 201 p.
- Xia, Q., Zan, F., Zhang, Q., Liu, W., Li, Q., He, Y., Hua, J., Liu, J., Xu, J., Wang, J., Wu, C., and Xia H., All-solid-state thin film lithium/lithium-ion microbatteries for powering the Internet of things, *Adv. Mater.*, 2023, vol. 35, p. 2200538. DOI: 10.1002/adma.202200538
- Kuriyama, T., Suzuki, A., Okamoto, Y., Kimura, I., Morikawa, Y., and Mita, Y., A micromachined all-solid on-chip thin-film battery towards uninterrupted photovoltaic cells, *2018 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP)*. IEEE, 2018. p. 1. DOI: 10.1109/DTIP.2018.8394215
- Kasemchainan, J. and Bruce, P.G., All-solid-state batteries and their remaining challenges, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2018, vol. 62, p. 177. DOI: 10.1595/205651318X696747
- Wu, B., Chen, C., Danilov, D.L., Eichel, R.A., and Notten, P.H., All-solid-state thin film Li-ion batteries: New challenges, new materials, and new designs, *Batteries*, 2023, vol. 9, no. 3, p. 186. DOI: 10.3390/batteries9030186

6. Kerman, K., Luntz, A., Viswanathan, V., Chiang, Y.M., and Chen, Z., Practical challenges hindering the development of solid state Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A1731. DOI: 10.1149/2.1571707jes
7. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhr, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53–56, p. 647. DOI: 10.1016/0167-2738(92)90442-R
8. Васильев, С.В., Геращенко, В.Н., Кулова, Т.Л., Лебедев, М.Е., Мазалецкий, Л.А., Метлицкая, А.В., Мironenko, А.А., Московский, С.Б., Никольская, Н.Ф., Пухов, Д.Э., Рудый, А.С., Скундин, А.М., Сологуб, В.А., Федоров, И.С., Чурилов, А.Б. Тонкопленочный положительный электрод на основе оксидов ванадия для литий-ионных аккумуляторов. *Микроэлектроника*. 2016. Т. 45. С. 363. DOI: 10.7868/S0544126916050112 [Vasil'ev, S.V., Gerashchenko, V.N., Kulova, T.L., Lebedev, M.E., Mazaletskii, L.A., Metlitskaya, A.V., Mironenko, A.A., Moskovskii, S.B., Nikol'skaya, N.F., Pukhov, D.E., Rudyi, A.S., Skundin, A.M., Sologub, V.A., Fedorov, I.S., and Churilov, A.B., Thin-film positive electrode based on vanadium oxides for lithium-ion accumulators, *Russ. Microelectron.*, 2016, vol. 45, p. 335.] DOI: 10.1134/S1063739716050115
9. Julien, C.M. and Mauger, A., Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends, *Ionics*, 2013, vol. 19, p. 951. DOI 10.1007/s11581-013-0913-2
10. Dudney, N.J., West, W.C., and Nanda, J., *Handbook of solid-state batteries: 2nd Edition*. Eds. World Scientific, 2015. vol. 6, 822 p.
11. Phan, V.P., Pecquenard, B., and Le Cras, F., High-performance all-solid-state cells fabricated with silicon electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, p. 2580. DOI: 10.1002/adfm.201200104
12. Pearse, A.J., Schmitt, T.E., Fuller, E.J., El-Gabaly, F., Lin, C.F., Gerasopoulos, K., Kozen, A.C., Talin, A.A., Rubloff, G., and Gregorczyk, K.E., Nanoscale solid state batteries enabled by thermal atomic layer deposition of a lithium polyphosphazene solid state electrolyte, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 3740. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00805
13. Mironenko, A.A., Fedorov, I.S., Rudy, A.S., Andreev, V.N., Gryzlov, D.Y., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Charge–discharge performances of the Si–O–Al electrodes, *Monatsh. Chem.*, 2019, vol. 150, p. 1753. DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1
14. Рудый, А.С., Мironenko, А.А., Наумов, В.В., Федоров, И.С., Скундин, А.М., Торцева, Ю.С. Тонкопленочные твердотельные литий-ионные аккумуляторы системы LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Si@O@Al. *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. С. 370. DOI: 10.31857/S0544126921050057 [Rudy, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Fedorov, I.S., Skundin, A.M., and Tortseva, Yu.S., Thin-Film Solid State Lithium-Ion Batteries of the LiCoO<sub>2</sub>/Lipon/Si@O@Al System, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, p. 333.] DOI: 10.1134/S106373972105005X
15. Neudecker, B.J., Dudney, N.J., and Bates, J.B., “Lithium-Free” thin-film battery with *in situ* plated Li anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 517. DOI 10.1149/1.1393226
16. Yamamoto, T., Iwasaki, H., Suzuki, Y., Sakakura, M., Fujii, Y., Motoyama, M., and Iriyama, Y., A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 105, p. 1. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106494
17. Lee, S.H., Liu, P., and Tracy, C.E., Lithium thin-film battery with a reversed structural configuration SS/Li/Lipon/Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, p. A275. DOI: 10.1149/1.1623171
18. Xie, Z., Wu, Z., An, X., Yue, X., Wang, J., Abudula, A., and Guan, G., Anode-free rechargeable lithium metal batteries: Progress and prospects, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 32, p. 386. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.07.004
19. Liu, S., Jiao, K., and Yan, J., Prospective strategies for extending long-term cycling performance of anode-free lithium metal batteries, *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 54, p. 689. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.021
20. Jo, C.-H., Sohn, K.-S., and Myung, S.-T., Feasible approaches for anode-free lithium-metal batteries as next generation energy storage systems, *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 57, p. 471. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.02.040
21. Bates, J.B., Dudney, N.J., Neudecker, B.J., Hart, F.X., Jun, H.P., and Hackney, S.A., Preferred orientation of polycrystalline LiCoO<sub>2</sub> films, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 59. DOI 10.1149/1.1393157
22. Fleutot, B., Pecquenard, B., Martinez, H., Letellier, M., and Levasseur, A., Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 186, p. 29. DOI:10.1016/j.ssi.2011.01.006
23. Akimoto, J., Gotoh, Y., and Oosawa, Y., Synthesis and structure refinement of LiCoO<sub>2</sub> single crystals, *Solid State Chem.*, 1998, vol. 141, p. 298. DOI: 10.1006/jssc.1998.7966
24. Reimers, J.N. and Dahn, J.R., Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, p. 2091. DOI 10.1149/1.2221184
25. Bates, J.B., Dudney, N.J., Neudecker, B., Ueda, A., and Evans, C.D., Thin-film lithium and lithium-ion

- batteries, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, p. 33.  
DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00327-1
26. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Андреев, В.Н., Грызлов, Д.Ю., Мироненко, А.А., Рудый, А.С., Гусев, В.Н., Наумов, В.В. Исследование тонкопленочных электродов системы кремний-ку-алюминий-кислород для литий-ионного аккумулятора. Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. № 3. С. 136. [Kulova, T.L., Skundin, A.M., Andreev, V.N., Gryzlov, D.Yu., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Gusev, V.N., and Naumov, V.V., A Study of thin-film electrodes of silicon–aluminum–oxygen system for lithium-ion battery, *Elektrokhimicheskaya Energetika* (in Russian) 2013, vol. 13, no. 3, p. 136.]
27. Liao, C.L. and Fung, K.Z., Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering, *J. Power Sources*, 2004, vol. 128, p. 263.  
DOI:10.1016/j.jpowsour.2003.09.065
28. Prachařová, J., Přidal, J., Bludská, J., Jakubec, I., Vorříček, V., Malkova, Z., Makris, T.D., Giorgi, R., and Jastrabík, L., LiCoO<sub>2</sub> thin-film cathodes grown by RF sputtering, *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, p. 204.  
DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00018-6
29. Tintignac, S., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., and Salot, R., High performance sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 60, p. 121.  
DOI:10.1016/j.electacta.2011.11.033
30. Park, H.Y., Lee, S.R., Lee, Y.J., Cho, B.W., and Cho, W.I., Bias sputtering and characterization of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes for thin film microbattery, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, vol. 93, p. 70.  
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.024
31. Kuwata, N., Kumar, R., Toribami, K., Suzuki, T., Hattori, T., and Kawamura, J., Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2827.  
DOI: 10.1016/j.ssi.2006.07.023
32. Iriyama, Y., Nishimoto, K., Yada, C., Abe, T., Ogumi, Z., and Kikuchi, K., Charge-transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium manganese oxide thin-film interface and its stability on cycling, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A821.  
DOI 10.1149/1.2178647
33. Liao, C.L., Lee, Y.H., and Fung, K.Z., The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films, *J. Alloys Compd.*, 2007, vol. 436, p. 303.  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.07.033
34. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Андреев, В.Н., Грызлов, Д.Ю., Мироненко, А.А., Рудый, А.С., Гусев, В.Н., Наумов, В.В. Исследование тонкопленочных кремний-алюминиевых электродов, синтезированных в присутствии кислорода, методом циклической вольтамперометрии. Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 1298.  
DOI: 10.7868/S0424857015120099  
[Kulova, T.L., Skundin, A.M., Andreev, V.N., Gryzlov, D.Yu., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Gusev, V.N., and Naumov, V.V., Cyclic Voltammetry Studies of Silicon–Aluminum Thin-Film Electrodes Synthesized in the Presence of Oxygen, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1157.]  
DOI: 10.1134/S1023193515120095
35. Thackeray, M.M., Baker, S.D., Adendorff, K.T., and Goodenough, J.B., Lithium insertion into Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a preliminary investigation, *Solid State Ionics*, 1985, vol. 17, p. 175.  
DOI: 10.1016/0167-2738(85)90069-4
36. Lewis, J.A., Sandoval, S.E., Liu, Y., Nelson, D.L., Yoon, S.G., Wang, R., Zhao, Y., Tian, M., Shevchenko, P., Martínez-Pañeda, E., and McDowell, M.T., Accelerated Short Circuiting in Anode-Free Solid-State Batteries Driven by Local Lithium Depletion, *Adv. Energy Mater.*, 2023, vol. 13, p. 2204186.  
DOI: 10.1002/aenm.202204186

---

---

**ОШИБКА ПО ВИНЕ АВТОРОВ В СТАТЬЕ  
«ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ  
ФТАЛОЦИАНИНАТОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)  
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИД-ИОНОВ»**

(Электрохимия. 2024. Т. 60. № 6. С. 408–414; DOI: 10.31857/S0424857024060036)

© 2024 г. **М. А. Кованова, П. Д. Дербенева, А. С. Постнов, Т. В. Тихомирова,  
А. С. Вашурин, О. И. Коифман**

Авторами была допущена ошибка (неточность):

Исследования морфологии поверхности электродов с помощью сканирующей электронной микроскопии выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ЦКП ИГХТУ). Ошибка сделана неумышленно и не может значительно повлиять на восприятие написанного.

*Ключевые слова:* d-металлы, фталочиаин, металлокомплекс, сульфо-группы, модифицированный электрод, каталитическая активность, циклическая вольтамперометрия

**DOI:** 10.31857/S0424857024090061

**CORRIGENDUM ELECTROCATALYTIC PROPERTIES  
OF WATER-SOLUBLE NICKEL(II) AND COPPER(II)  
PHTHALOCYANINATES IN THE OXIDATION  
REACTION OF HYDROXIDE IONS**

(Electrochemistry. 2024. V. 60. № 6. P. 408–414; DOI: 10.31857/S0424857024060036)

**M. A. Kovanova, P. D. Derbeneva, A. S. Postnov, T. V. Tikhomirova, A. S. Vashurin,  
and O. I. Koifman**

The authors made a mistake (inaccuracy):

Studies of the morphology of the surface of the electrodes using scanning electron microscopy were carried out using resources of the Center for collective use of the scientific equipment of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology. The error was made unintentionally and cannot significantly affect the perception of what was written.

*Keywords:* d-metals, phthalocyanine, metal complex, sulfo groups, modified electrode, catalytic activity, cyclic voltammetry, corrigendum

**DOI:** 10.31857/S0424857024090061