ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 11 Ноябрь 2023

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 11, 2023

Специальный выпуск на основе докладов XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022 (Новочеркасск, 18.10–22.10.2022). Часть 2

Формирование и свойства биметаллических электрокатализаторов на основе металлокомплексов аминофенилпорфиринов

С. М. Кузьмин, Ю. А. Филимонова, Л. К. Викол, С. А. Чуловская, С. А. Сырбу, В. И. Парфенюк 647

Влияние природы растворителя на процессы электронного и ионного транспорта в пленках полимерного комплекса никеля(II) с лигандом N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамин

Е. А. Смирнова, И. А. Чепурная 659

Электрохимическое поведение диметилсульфона на платиновом электроде

М. А. Ахмедов, Ш. Ш. Хидиров, С. И. Сулейманов 674

Электросинтез каталитически активных нанокомпозитов Pd–Cu и Pd–Au биметаллических наночастиц с поли(N-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой

Р. Р. Фазлеева, Г. Р. Насретдинова, В. Г. Евтюгин, А. Т. Губайдуллин, В. В. Янилкин 686

Электрохимический синтез гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов хитозана и исследование их физико-химических свойств

А. В. Храменкова, Д. Н. Изварина, В. И. Мишуров, А. А. Шершакова, М. А. Кириленко, О. Ю. Кузнецов 707

Электрохимическое фосфорилирование терминальных ацетиленов

М. В. Тарасов, В. В. Хризанфорова, Т. В. Грязнова, Ю. Г. Будникова 716

Регулярные статьи

Электрохимические характеристики титаната лития, допированного эрбием, в широком интервале потенциалов

П. В. Корнев, Т. Л. Кулова, А. А. Кузьмина, А. М. Скундин, Е. В. Чиркова, Е. С. Кошель, В. М. Климова 726

Щелочной электролиз воды с анионообменными мембранами и катализаторами на основе никеля

В. Н. Кулешов, С. В. Курочкин, Н. В. Кулешов, А. А. Гаврилюк, И. В. Пушкарева, М. А. Климова, О. Ю. Григорьева 735

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 647–658

УДК 547.8+544.6

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ[1]

© 2023 г. С. М. Кузьмин[a], *, Ю. А. Филимонова[a], Л. К. Викол[a], С. А. Чуловская[a], С. А. Сырбу[a], В. И. Парфенюк[a]

[a] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия*

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

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.
После доработки 17.02.2023 г.
Принята к публикации 06.03.2023 г.

В настоящей работе изучено формирование биметаллических композитов путем совместного электрохимического осаждения Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина и Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина. Композиты были получены методом инициированного супероксидом электрохимического осаждения из смешанных растворов ДМСО с равными концентрациями порфиринов. Спектральный анализ полученных композитов показал их обогащение Mn-комплексами порфирина. Проведен сравнительный анализ морфологии, площади электроактивной поверхности и особенностей процесса электровосстановления кислорода на пленках индивидуальных порфиринов и композитов. Показана более высокая каталитическая активность биметаллического композита по сравнению с материалами на основе индивидуальных металлокомплексов.

Ключевые слова: металлокомплексы порфиринов, электрохимическое осаждение, биметаллический катализатор, электровосстановление кислорода

DOI: 10.31857/S0424857023110117, **EDN:** NWSKTA

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых электро- и фотокатализаторов позволяет существенно продвинуться в таких ключевых направлениях, как создание чистых химических технологий [1] и развитие технологий преобразования энергии [2]. Эффективные катализаторы для реакции электровосстановления кислорода имеют принципиальное значение для создания топливных элементов [3] и цинк-воздушных источников тока [4]. Образование в результате электровосстановления кислорода его активных форм рассматривается в качестве перспективного подхода утилизации опасных соединений [5]. Современные промышленные катализаторы, используемые для этих процессов, как правило, содержат благородные металлы. Из-за высокой стоимости и ограниченности запасов благородных металлов, поиску альтернативных каталитических систем уделяется существенное внимание. В частности, разрабатываются катализаторы на основе переходных металлов, в том числе многокомпонентные, в которых каталитический центр может содержать атомы различных металлов и находится в специфическом окружении. Такие структуры могут быть сформированы на основе функционализированных порфиринов [6–8], способных координироваться с многочисленными металлами. Сопряженная π-электронная система порфиринов демонстрирует сильное поглощение в области видимого света и приводит к высокой термической и химической стабильности этих соединений. При этом состояние металлоцентра значительно изменяется при введении периферийных заместителей в молекулу порфирина.

Для формирования электрокатализаторов на основе порфиринов могут быть использованы процессы самоорганизации порфиринов в растворах и на границах раздела фаз [9, 10], иммобилизации порфирина в подходящий материал-основу [11], химической и электрохимической полимеризации порфиринов [8, 12, 13], химической прививки порфиринов к поверхности через соответствующий линкер [14] и т.д. Электрохимические методы формирования функциональных материалов на основе порфиринов развиваются несколько десятилетий [15]. Ряд авторов [16–19] продемонстрировали, что получаемые материалы проявляют каталитическую активность. Отмечают

[1] По материалам XX Всероссийского Совещания "Электрохимия органических соединений" ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

также многофункциональность полученных каталитических систем [20] и синергетический эффект в случае формирования композитного материала, содержащего порфирины с металлоцентрами различной природы [21]. При разработке материалов для реакции восстановления кислорода часто используют комплексы синтетических порфиринов-лигандов с железом или марганцем [22–25]. При относительно невысокой стоимости, Fe и Mn металлопорфирины малотоксичны и позволяют получать катализаторы с высокими скоростями реакции как в гомогенных, так и в электрокаталитических условиях. Биметаллические Fe/Mn-материалы способны проявлять кооперативный эффект. В частности, бинарные порфириновые структуры на основе противоположно заряженных Fe(III) и Mn(III) порфиринов показали более высокую активность (почти на два порядка) в реакции разложения пероксида водорода по сравнению с монометаллическими порфириновыми материалами [26]. Для реакции восстановления кислорода было показано, что совместное присутствие атомов Fe и Mn в допированном азотом и серой углеродном слое позволяет получить материал с лучшими характеристиками, чем присутствие в этом слое только Fe или только Mn атомов [27]. Возможность формирования пленок FeCl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина (FeClT(4-NH_2Ph)P), MnCl-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина (MnClT(4-NH_2Ph)P) методом инициированного супероксидом электрохимического осаждения и активность этих пленок в реакции электровосстановления кислорода показана нами ранее [18, 28]. В настоящей работе анализируются параметры процесса, определяющие эффективность индуцированного супероксидом формирования пленок FeClT(4-NH_2Ph)P и MnClT(4-NH_2Ph)P. Выполненные оценки показали, что при равных условиях эффективность формирования для пленок MnClT(4-NH_2Ph)P должна быть выше, чем для пленок FeClT(4-NH_2Ph)P. Биметаллические композиты FeClT(4-NH_2Ph)P + + MnClT(4-NH_2Ph)P данным методом сформированы впервые. Показано, что при формировании композита из эквимолярной смеси порфиринов он обогащен комплексами марганца. Проведено исследование механизма и кинетики реакции электровосстановления кислорода на полученных материалах. Определено, что биметаллический композит имеет более высокую активность в этом процессе, по сравнению с пленками индивидуальных порфиринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Металлокомплексы порфиринов синтезированы группой проф. Сырбу С.А, ИГХТУ. Порфирин-лиганд 2H-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин (H_2T(4-NH_2Ph)P) получен методом восстановления тетранитрофенилпорфирина, который с высоким выходом получен конденсацией бензальдегидов с пирролом [29, 30]. Хроматографически очищенный H_2T(4-NH_2Ph)P исследован методами спектрометрии (Avantes AvaSpec-2048-2, Bruker Vertex 80), тонкослойной хроматографии, ЯМР спектроскопии (Bruker AVANCE-500).

5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин (H_2T(4-NH_2Ph)P):

R_f = 0.36; (1 : 2 гексан : ацетон); ^{1}H NMR (500 MHz; ДМСО-d_6; ТМС): δ_H, ppm –2.75 (2H, s), 5.58 (8H, s), 7.01,(8H, d, J = 7.5 Hz), 7.86 , (8H, d, J = = 7.5 Hz), 8.88 ppm (8H, s); UV-VIS λ_{max}, нм (lgε): 437(5.25), 528(4.24), 578(4.41), 667(4.21).

Для приготовления комплексов порфирина с металлами раствор 0.15 ммоль 5, 10, 15, 20-тетракис(4'-аминофенил)порфирина и 150 мг (около 0.8 ммоль) хлорида металла в 10 мл ДМФА кипятили 1 ч. Реакционную смесь выливали в 100 мл воды, отфильтровывали осадок, промывали водой, сушили на воздухе. Осадок растворяли в смеси 100 мл воды и 1.5 мл HCl(конц), отфильтровывали нерастворившийся осадок, фильтрат нейтрализовали 25%-ным раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Выход FeClT(4-NH_2Ph)P – 87.3%.

UV-VIS λ_{max}, нм (lgε): 529 (4.07); 394 (5.01) (HCl 0.5 мл–вода до 50 мл); MALDI-TOF *m/z* найдено: 728.395; рассчитано ($[M-Cl]^+$ 728.411); IR ν, см$^{-1}$: 1607; 1513; 1489; 1336; 1281; 1179; 1061; 998; 874; 801; 716; 599; 531 (KBr).

Выход MnClT(4-NH_2Ph)P – 87.4%.

UV-VIS λ_{max}, нм (lgε): 596 (3.96); 564 (4.16); 467 (4.93); 402 (4.68); 383 (4.68) (HCl 0.5 мл–вода до 50 мл); MALDI-TOF *m/z* найдено: 727.385; рассчитано ($[M-Cl]^+$ 727.51); IR ν, см$^{-1}$: 2926; 2850; 1607; 1514; 1492; 1343; 1288; 1131; 1071; 1009; 855; 805; 716; 602; 532 (KBr).

Структурные формулы молекул металлопорфиринов представлены на рис. 1.

Методика эксперимента

Полипорфириновые пленки формировали методом инициированной супероксидом электрополимеризации [31–34] в трехэлектродной электрохимической ячейке. Осаждение пленок на основе индивидуальных порфиринов проводили из 10^{-3} М растворов FeClT(4-NH_2Ph)P или MnClT(4-NH_2Ph)P в диметилсульфоксиде (ДМСО > 99.5%, Aldrich), содержащих 0.02 М тетрабутиламмония перхлорат (>99.0, Aldrich) в качестве фонового электролита. Для формирования композита использовали

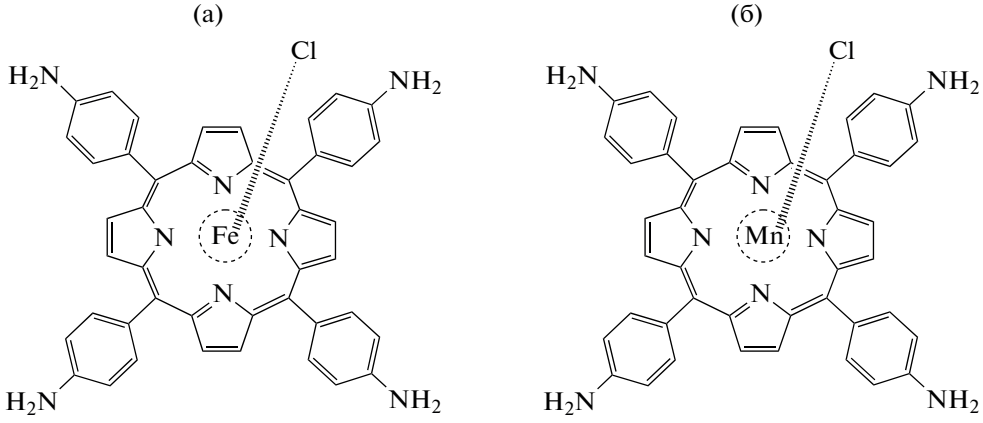


Рис. 1. Структурные формулы молекул металлопорфиринов: FeClT(4-NH_2Ph)P (а); MnClT(4-NH_2Ph)P (б).

раствор, содержащий 5×10^{-4} M FeClT(4-NH_2Ph)P и 5×10^{-4} M MnClT(4-NH_2Ph)P. Потенциал рабочего электрода задавали относительно каломельного электрода $Hg/Hg_2Cl_2,Cl^-$ (1 M LiCl) с капилляром Луггина. Вспомогательным электродом служил стержень ∅ 4 мм из стеклоуглерода. Пленки осаждали на полированный дисковый электрод (углеситалл, ∅3 мм, ООО "Вольта", Россия) или стеклянные пластины, покрытые оксидом индия-олова (ITO), сопротивление 100 Ом на квадрат. Формирование пленок производили в потенциодинамическом режиме в течение 10-ти циклов со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Диапазон сканирования потенциала составлял от −2.0 до +0.9 В для углеситалла и −2.0 до +1.5 В для ITO. Насыщение растворов кислородом осуществляли путем барботирования баллонного газа (99.7%) в течение 30 мин.

Определение электроактивной площади поверхности электродов и исследование реакции электровосстановления кислорода на них проводили в термостатируемой (25 ± 0.5°C) электрохимической ячейке в 0.1 M водных растворах KOH, задавая потенциал рабочего электрода относительно каломельного электрода $Hg/Hg_2Cl_2,Cl^-$ (1 M LiCl). Электроактивную поверхность материалов определяли по величине тока пика окисления ферроцианид иона [35, 36] на основании уравнения Рендлса–Шевчика (I) [37].

$$i_p = 0.4463n^{3/2}F^{3/2}A\frac{D^{1/2}cv^{1/2}}{(RT)^{1/2}}, \qquad \text{(I)}$$

где i_p – величина тока пика в амперах, n – число электронов в электрохимической реакции (равно 1 для окисления ферроцианид-иона), F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль), A – площадь электроактивной поверхности материала (см^2), D – коэффициент диффузии для ферроцианид-иона ($D = 6 \times 10^{-6}$ см^2 с$^{-1}$, согласно [35]), c – объемная концентрация ферроцианид-иона (10^{-5} моль/см^3 в условиях эксперимента), v – скорость изменения потенциала (В/с), R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура. Электроактивную поверхность определяли по наклону прямой зависимости $i_p(v^{1/2})$, вольтамперограммы регистрировали при скоростях изменения потенциала 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 мВ/с.

Механизм и кинетику реакции электровосстановления кислорода оценивали на основании данных эксперимента с вращающимся дисковым электродом на установке ВЭД-06 (Россия). Скорости вращения углеситаллового рабочего электрода как исходного, так и модифицированного полипорфириновыми пленками составляли 500, 750, 1000, 1500, 2000 и 2500 об./мин. Эффективное число переносимых в реакции электровосстановления кислорода электронов рассчитывали по уравнению Коутецкого–Левича (II).

$$J^{-1} = J_k^{-1} + J_{lev}^{-1}, \qquad \text{(II)}$$

где J – полная плотность тока, J_k – кинетическая плотность тока, J_{lev} – плотность тока по Левичу (III).

$$J_{lev} = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\ddot{\nu}^{-1/2}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}, \qquad \text{(III)}$$

где n – эффективное число переносимых электронов; F – постоянная Фарадея; C_{O_2} – концентрация O_2 при температуре 25°C в насыщенных кислородом растворах в 0.1 M KOH (1.2×10^{-6} моль см$^{-3}$); D_{O_2} – коэффициент диффузии O_2 в 0.1 M KOH при температуре 25°C (1.9×10^{-5} см^2 с$^{-1}$); ω – скорость вращения (рад с$^{-1}$), $\ddot{\nu}$ – кинетическая вязкость воды (0.01 см^2 с$^{-1}$). По наклону графика зависимости J^{-1} ($\omega^{-1/2}$) определяли значения B, далее рассчитывали величину n, используя параметры известные из литературы [38]. При реализации всех электрохимических методик использовали

Таблица 1. Характеристики $O_2/O_2^{\bullet-}$ редокс-процесса для первого цикла вольтамперограмм: потенциал тока пика E_p, разность между потенциалами тока пика и полупика ($E_p - E_{p1/2}$), измеренный редокс-потенциал $E_{redox} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, разность потенциалов между максимумами токов восстановления кислорода и окисления супероксида ΔE_p, величина тока пика I_p, отношение величин токов пиков $I_{ox}/|I_{red}|$

Система	Red			Ox			E_{redox} (ΔE_p), В	$I_{ox}/\|I_{red}\|$
	E_{red}, В	$\|E_{red} - E_{red1/2}\|$, В	$\|I_{red}\|$, мА	E_{ox}, В	$E_{ox} - E_{ox1/2}$, В	I_{ox}, мА		
1*	–0.822	0.070	0.0275	–0.724	0.068	0.0261	–0.773 (0.098)	0.95
2**	–0.884	0.103	0.0267	–0.694	0.081	0.0208	–0.789 (0.190)	0.78
3***	–0.857	0.099	0.0272	–0.690	0.077	0.0189	–0.774 (0.167)	0.69
4****	–0.863	0.109	0.0241	–0.653	0.087	0.0156	–0.758 (0.210)	0.65

Эксперименты выполнены на углеситалловом рабочем электроде в насыщенных кислородом растворах:
* ДМСО;
** 10^{-3} М FeClT(4-NH_2Ph)P в ДМСО;
*** 10^{-3} М MnClT(4-NH_2Ph)P в ДМСО;
**** 5×10^{-4} М MnClT(4-NH_2Ph)P + 5×10^{-4} М FeClT(4-NH_2Ph)P в ДМСО.

потенциостат SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France).

Спектральные свойства растворов порфиринов в ДМСО и их пленок на ITO-электроде регистрировали 1 см кварцевой кювете на спектрометре Cary 50 (Varian, США). Спектры поглощения растворов получены при концентрациях порфирина, которые дают оптическую плотность (D) полосы с максимальной интенсивностью близкую к 1. В качестве базовой линии при исследовании растворов использовали спектр кюветы, заполненной ДМСО, при исследовании пленок – спектр кюветы, заполненной ДМСО с помещенным в нее чистым ITO-электродом. Морфологию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой электронной микроскопии на микроскопе Solver-47-Pro (NT-MDT, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс формирования пленок

Согласно выполненным ранее исследованиям [18, 28, 33, 39], процесс формирования полипорфириновой пленки в случае инициирования супероксидом можно представить следующей цепочкой: 1) электрохимическое образование пероксида; 2) перенос лабильного атома водорода от порфирина к супероксиду (с образованием радикала порфирина);

3) рекомбинация порфириновых радикалов с образованием полимерной цепи.

Электрохимический отклик редокс-пары $O_2/O_2^{\bullet-}$ (рис. 2а, табл. 1) изменяется в присутствии порфиринов (рис. 2б–2г, табл. 1): увеличивается разность потенциалов между максимумами токов восстановления кислорода и окисления супероксида, снижается величина тока пика электроокисления супероксида. При этом пик заметно уширяется (колонка $|E_{red}-E_{red1/2}|$, табл. 1), что приводит к возрастанию заряда, пришедшего на рабочий электрод в области потенциалов электровосстановления кислорода. Такие изменения формы пика тока кислорода в присутствии порфиринов могут быть объяснены возрастанием необратимости процесса электровосстановления кислорода при формировании пленки. Как показали наши недавние исследования [40], отношение величины тока электроокисления супероксида к величине тока восстановления кислорода ($I_{ox}/|I_{red}|$) характеризует долю не вступившего в реакцию супероксида. При этом чем меньше величина $I_{ox}/|I_{red}|$, тем выше скорость взаимодействия супероксида с порфирином и эффективнее процесс инициированной супероксидом полимеризации порфирина и образования пленки. В отсутствие порфирина отношение $I_{ox}/|I_{red}|$ близко к 1 (табл. 1). Для первого цикла формирования пленки это отношение составило 0.78 при осаждении пленки на основе FeClT(4-NH_2Ph)P и 0.69 при осаждении пленки на основе MnClT(4-NH_2Ph)P). Это позволяет предположить, что при соосаждении из эквимолярной смеси порфиринов скорость формирования радикальных форм марганцевого комплекса порфирина будет выше и их концентрация в пленке будет больше.

При формировании пленок наблюдается существенное изменение ЦВА-кривых от цикла к циклу. При соосаждении Fe- и Mn-комплексов

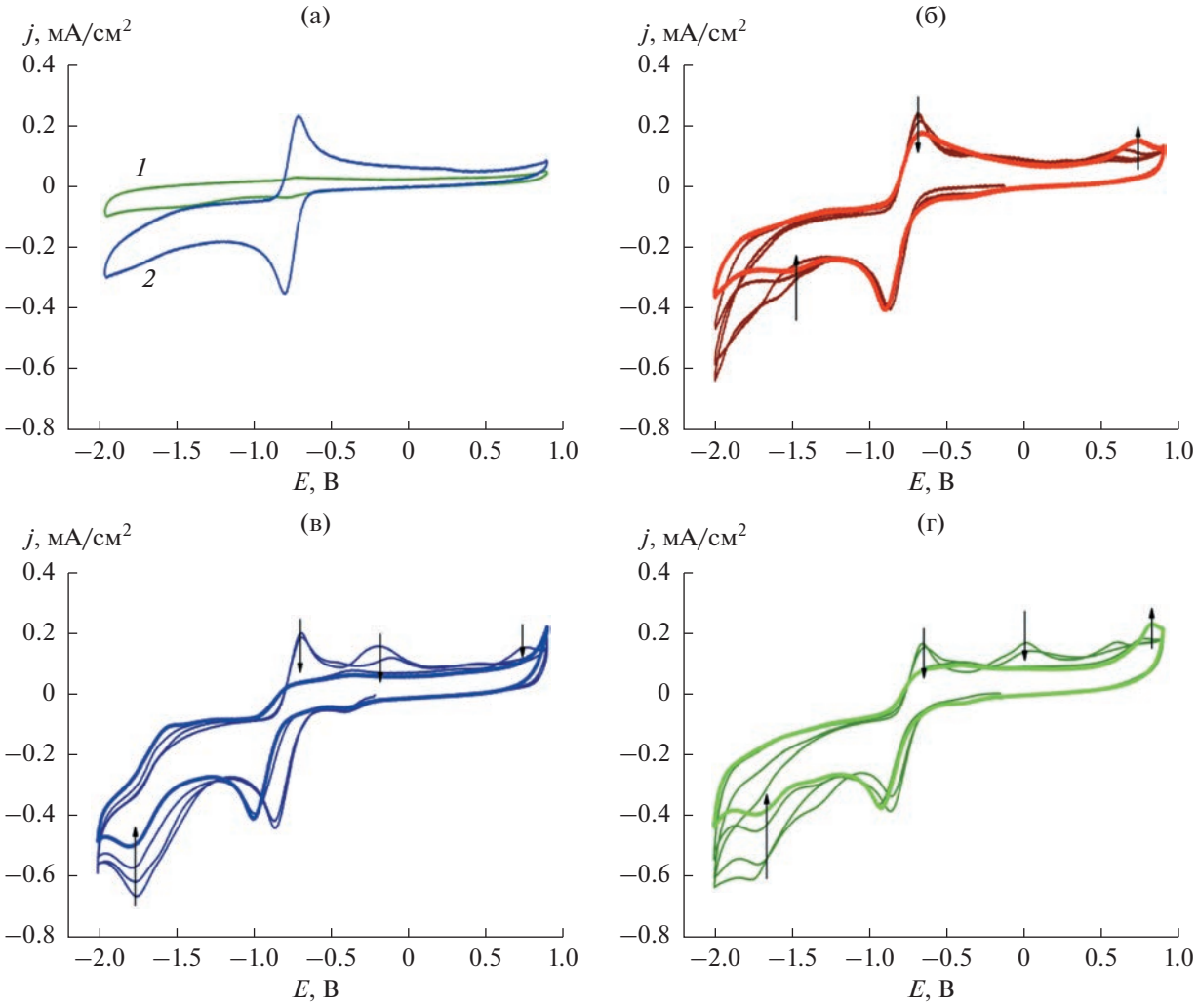


Рис. 2. Электрохимические отклики на углеситалловом электроде в ДМСО после барботирования *1* – аргоном или *2* – кислородом (а); при формировании пленок FeClT(4-NH_2Ph)P (б), MnClT(4-NH_2Ph)P (в), MnClT(4-NH_2Ph)P + + FeClT(4-NH_2Ph)P (г) в насыщенных кислородом растворах ДМСО. Представлены циклы с номерами 1, 2, 5, 10. Последний цикл выделен цветом и толщиной линии, стрелки указывают изменение формы ЦВА при осаждении пленки.

аминофенилпорфирина (рис. 2в) проявляются особенности в изменении ЦВА, характерные для индивидуальных порфиринов. В частности, при формировании композиционной пленки наблюдается возрастание электрохимического отклика вблизи +0.8 В (как для FeClT(4-NH_2Ph)P) и сдвиг в сторону отрицательных потенциалов пика электровосстановления кислорода в процессе циклирования (как для MnClT(4-NH_2Ph)P). В насыщенных кислородом растворах наблюдаются пики, положение которых не совпадает с положением редокс-процессов порфирина или кислорода. Это может быть объяснено появлением аддуктов металлопорфиринов с кислородсодержащими частицами [41, 42]. В электрохимических условиях аддукты могут образоваться в результате гомогенных и гетерогенных реакций ионных или молекулярных форм как металлопорфиринов, так кислородсодержащих частиц.

Спектральные характеристики растворов и пленок

Наиболее интенсивной полосой поглощения для растворов и пленок на основе MnClT(4-NH_2Ph)P является полоса переноса заряда ($\pi \rightarrow d$; рис. 3, табл. 2), лежащая в области 470–480 нм. Положение полосы переноса заряда для растворов и пленок MnClT(4-NH_2Ph)P хорошо согласуется с литературными данными [43, 44]. Для растворов и пленок на основе FeClT(4-NH_2Ph)P наиболее сильная полоса поглощения лежит в области 420–430 нм (*B*2-компонента полосы Соре; рис. 3, табл. 2). Спектр эквимолярной смеси раствора порфиринов в ДМСО содержит полосы, которые

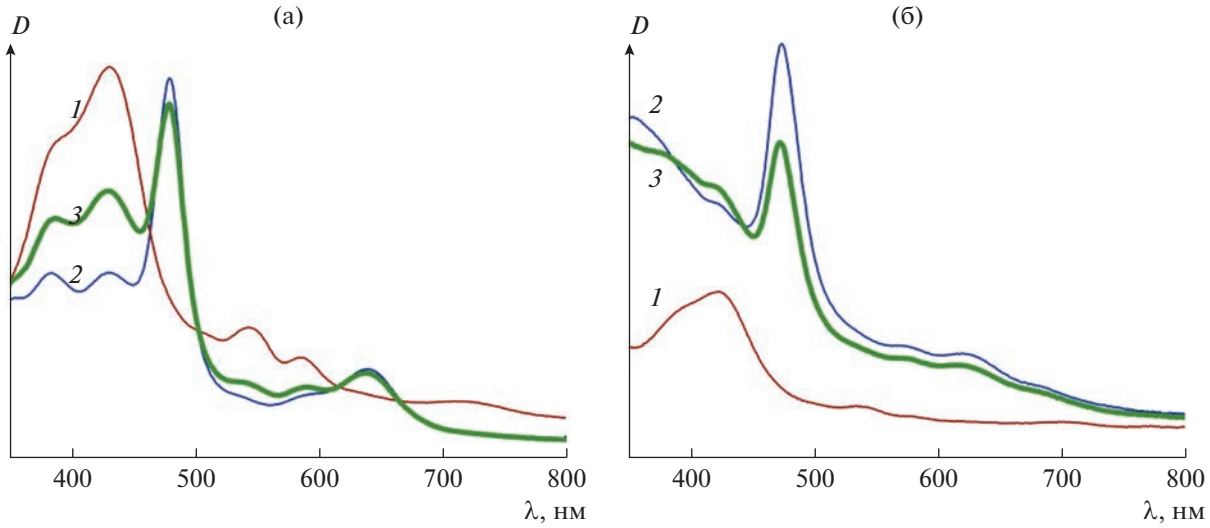


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) растворов FeClT(4-NH_2Ph)P (*1*), MnClT(4-NH_2Ph)P (*2*), эквимолярной смеси MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P (*3*) в ДМСО; (б) пленок, полученных на основе FeClT(4-NH_2Ph)P (*1*), MnClT(4-NH_2Ph)P (*2*), эквимолярной смеси MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P (*3*).

не смещены относительно полос поглощения индивидуальных порфиринов в растворе (табл. 2), что указывает на отсутствие сильного взаимодействия между FeClT(4-NH_2Ph)P и MnClT(4-NH_2Ph)P в ДМСО. Это позволяет ожидать аддитивности спектральных вкладов при исследованиях смесей данных порфиринов в растворах и соосажденных пленках. При формировании пленок наблюдается гипсохромный сдвиг полосы переноса заряда MnClT(4-NH_2Ph)P (на 7 нм) и *B*2-компонент полос Соре для обоих порфиринов (около 10 нм). Наблюдаемый эффект может быть объяснен сильной координирующей способностью молекул ДМСО и существенным изменением координационного окружения металлоцентра при формировании пленки.

В спектрах пленок (рис. 3б) интенсивности полос характеризуют их толщину. О меньшей толщине пленки поли-FeClT(4-NH_2Ph)P свидетельствует меньшая интенсивность спектра этой пленки (рис. 3б, кривая *1*), чем интенсивность спектра поли-MnClT(4-NH_2Ph)P (рис. 3б, кривая *2*). Спектр пленки композита (рис. 3б, кривая *3*) по интенсивности близок к интенсивности спектра поли-MnClT(4-NH_2Ph)P. При этом отношения интенсивностей полос $I_{\pi \to d}/I_{B2}$ для соосажденной пленки существенно меньше, чем для пленки поли-MnClT(4-NH_2Ph)P (табл. 2). Это свидетельствует о включении в материал как Fe- так и Mn-комплексов аминофенилпорфирина и формировании композита. В то же время сопоставле-

Таблица 2. Спектральные характеристики растворов и пленок MnClT(4-NH_2Ph)P и FeClT(4-NH_2Ph)P

Объект	Отнесение полос* и их положение (λ_{max}, нм)						$I_{\pi \to d}/I_{B2}$
	*B*1	*B*2	$\pi \to d$	*Q*1	*Q*2	dep	
Растворы							
FeClT(4-NH_2Ph)P	~388	431	-	544	587	714	–
MnClT(4-NH_2Ph)P	385	431	480	~595	640	–	2.14
FeClT(4-NH_2Ph)P + MnClT(4-NH_2Ph)P	388	431	480	540 590	590 639	–	1.34
Пленки							
FeClT(4-NH_2Ph)P	395	423	-	538	579	704	–
MnClT(4-NH_2Ph)P		421	473	572	622	685	1.71
Композит поли-(FeClT(4-NH_2Ph)P + MnClT(4-NH_2Ph)P)		421	473	572	618	685	1.18

***B*1, *B*2 –компоненты полосы Соре; $\pi \to d$ – полоса переноса заряда MnClT(4-NH_2Ph)P; *Q*1, *Q*2 – *Q*-полосы; dep – полоса депротонированной формы металлопорфирина.

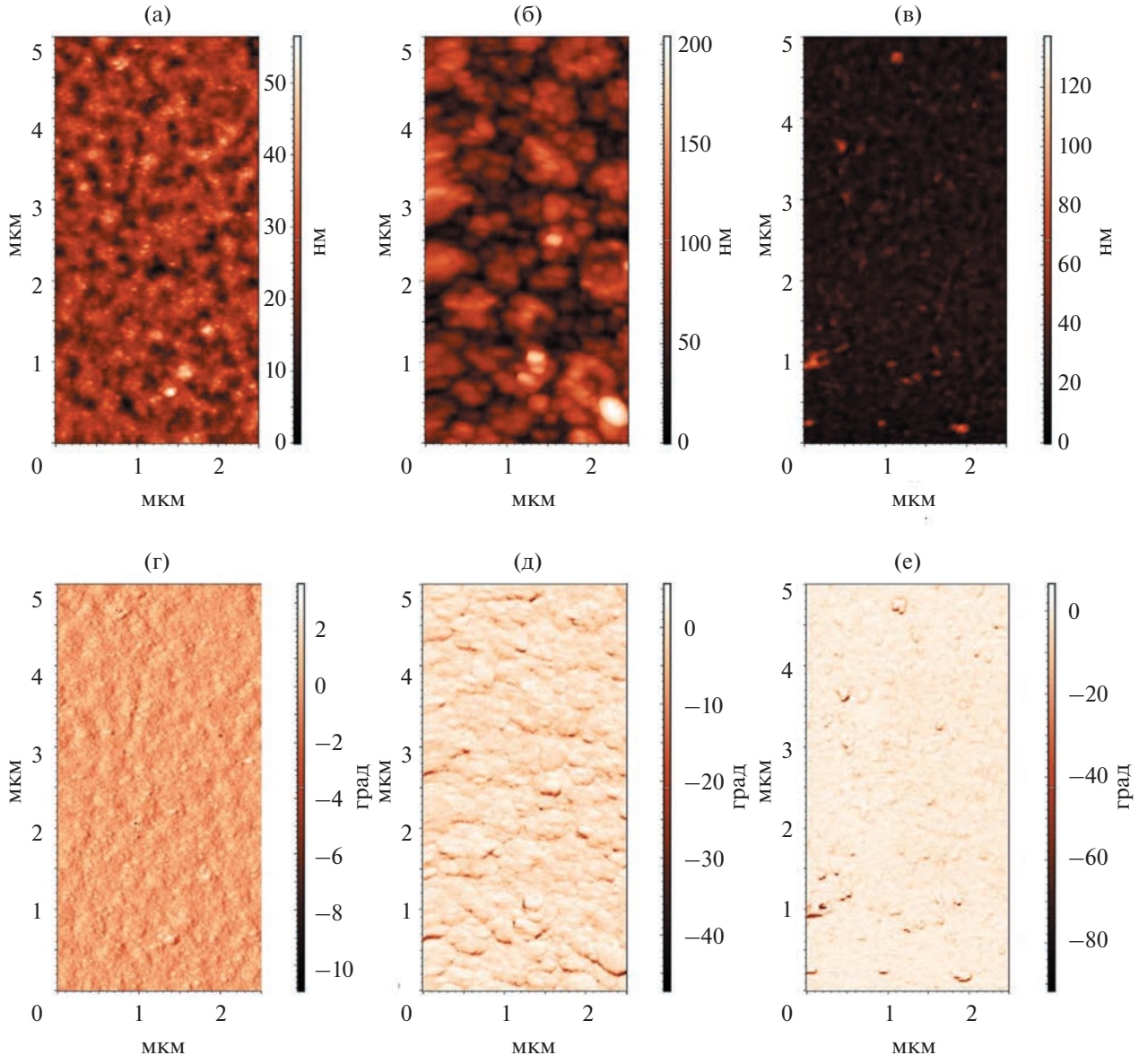


Рис. 4. Результаты АСМ-исследования поверхности пленок поли-FeClT(4-NH_2Ph)P (а, г), поли-MnClT(4-NH_2Ph)P (б, д), и композита поли-(MnClT(4-NH2Ph)P + FeClT(4-NH2Ph)P) (в, е) на ITO: топографическое изображение (а, б, в), изображение фазового контраста (г, д, е).

ние спектра композитной пленки со спектрами поли-MnClT(4-NH_2Ph)P и поли-FeClT(4-NH_2Ph)P позволяет подтвердить более высокую концентрацию Mn-комплексов в полученном материале, чем Fe-комплексов.

Морфология и электроактивная поверхность пленок

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (рис. 4), поверхность полученных пленок сформирована агломерированными округлыми глобулами. Для пленок поли-FeClT(4-NH_2Ph)P (рис. 4а, 4г) латеральный размер частиц пленки составляет от 50 до 70 нм, наиболее часто встречаются частицы с латеральным размером около 60 нм. Для пленки поли-MnClT(4-NH_2Ph)P (рис. 4б, 4д) характерный размер глобул составляет 50–90 нм. При формировании Fe–Mn-биметаллического композита на основе аминофенилпорфиринов размер зерен становится достаточно малым и не может быть статистически обработан на имеющемся уровне разрешения (рис. 4в, 4е). Хорошее согласие топографического изображения поверхности пленки и картины фазового контраста указывает на химическую однородность полученных пленок. Средняя шероховатость пленок (анализируемая область 5 × 5 мкм) составила 4.8 нм

Таблица 3. Площадь электроактивной поверхности исследуемых электродов

Поверхность	Электроактивная площадь, $см^2$
Углеситалл	0.044 ± 0.002
Поли-FeClT(4-NH_2Ph)P	0.052 ± 0.006
Поли-MnClT(4-NH_2Ph)P	0.040 ± 0.002
Композит поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P)	0.063 ± 0.010

для поли-FeClT(4-NH_2Ph)P, 22 нм для поли-MnClT(4-NH_2Ph)P и 4.1 нм для композита поли-(FeClT(4-NH_2Ph)P + MnClT(4-NH_2Ph)P). Достаточно низкая шероховатость пленок позволяет считать их гладкими при исследовании процессов электровосстановления кислорода методом вращающегося дискового электрода. Однако различия в морфологии поверхности могут повлиять на кинетику электродной реакции и/или на площадь электроактивной поверхности полученных материалов.

Электроактивная поверхность была определена в серии экспериментов для пяти образцов пленок поли-FeClT(4-NH_2Ph)P, поли-MnClT(4-NH_2Ph)P и композита. Согласно полученным данным (табл. 3), электроактивная поверхность электрода снижается в случае осаждения на него поли-MnClT(4-NH_2Ph)P. При осаждении поли-FeClT(4-NH_2Ph)P или композита электроактивная поверхность возрастает. Наибольшую электроактивную поверхность имеют пленки композита. При этом, площадь электроактивной поверхности полученных на углеситалле пленок не более чем на 40% превосходит электроактивную поверхность исходного углеситаллового электрода.

Электровосстановление кислорода на полученных материалах

Наблюдение процесса электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде (рис. 5а) показало, что для полученных материалов на основе порфиринов (кривые *2*–*4*) волна тока смещена в сторону положительных потенциалов по сравнению с углеситаллом (кривая *1*). Величина плотности тока достигает величины 0.1 $мА/см^2$ при потенциалах –0.438 В на углеситалле, –0.392 В на пленках поли-FeClT(4-NH_2Ph)P и поли-MnClT(4-NH_2Ph)P, –0.371 В на пленке композита поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + + FeClT(4-NH_2Ph)P). Участки линейных вольтамперограмм (**ЛВА**), линейные в тафелевских координатах (рис. 5б), так же демонстрируют максимальный сдвиг процесса электровосстановления кислорода в положительную сторону для пленок композита. При этом тафелевский наклон для электровосстановления кислорода на композите имеет минимальную величину. Это указывает на меньшую величину кинетических ограничений в случае наблюдения процесса на композитной пленке.

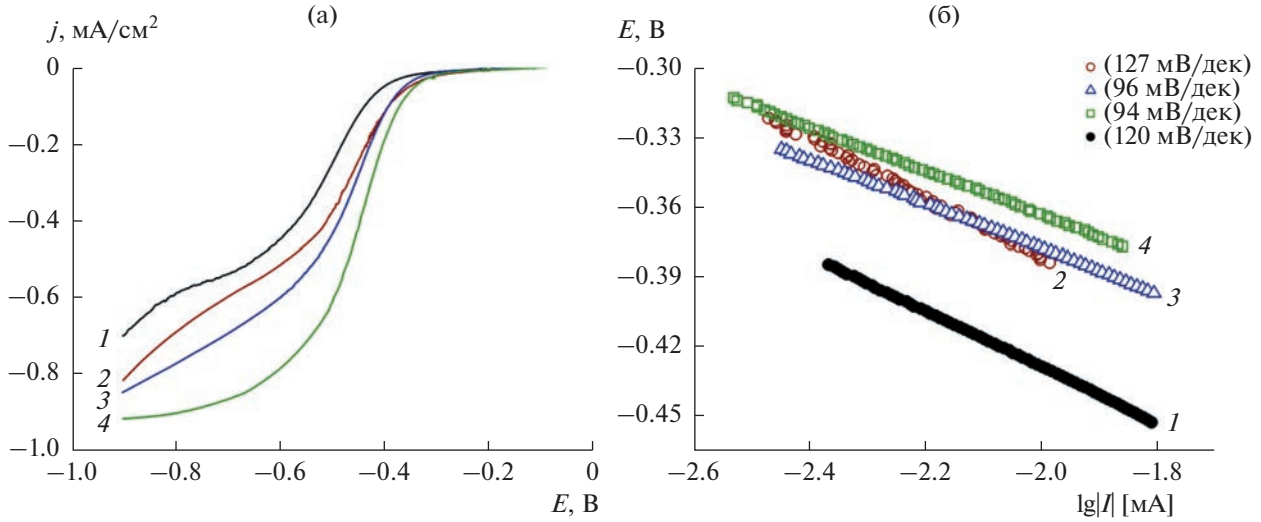


Рис. 5. ЛВА электровосстановления кислорода (а) и линейная в тафелевских координатах область ЛВА процесса электровосстановления кислорода (б) на: углеситалле (*1*), поли-FeClT(4-NH_2Ph)P (*2*), поли-MnClT(4-NH_2Ph)P (*3*), композите поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P) (*4*). ЛВА записаны при скорости вращения электрода 500 об/мин.

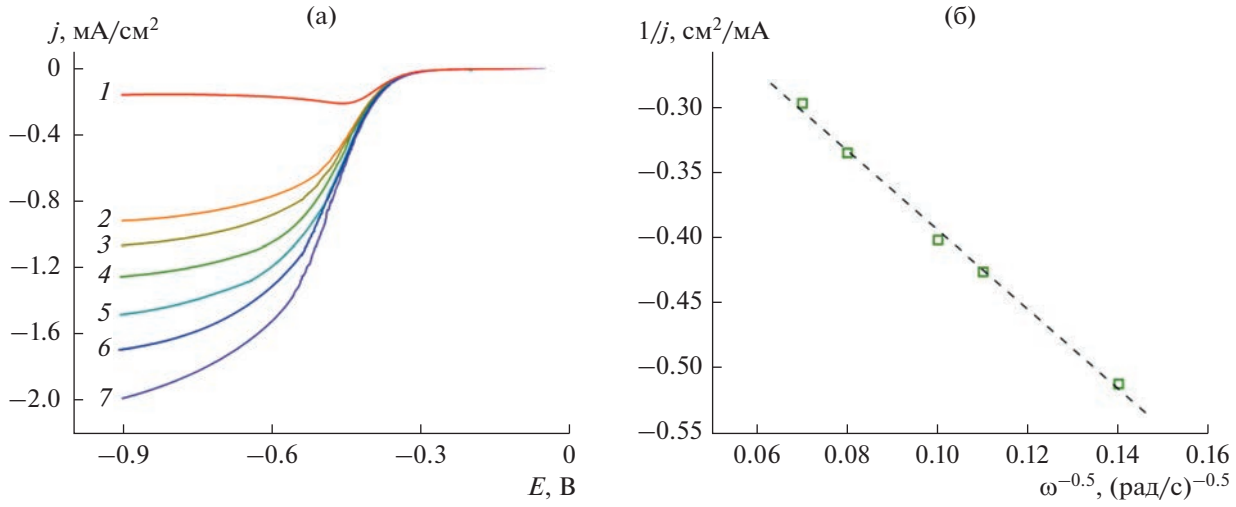


Рис. 6. (а) Влияние скорости вращения рабочего электрода на ЛВА процесса электровосстановления кислорода на композите поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P). Кривая *1* – без вращения, кривые *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, *7* – скорость вращения 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500 об./мин соответственно. Скорость изменения потенциала 10 мВ/с. (б) Зависимость обратной плотности (1/*j*) от квадратного корня обратной скорости вращения ($\omega^{-0.5}$) для процесса электровосстановления кислорода на композите поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P) при потенциале –0.9 В.

При увеличении скорости вращения электрода плотность тока электровосстановления кислорода (рис. 6а) увеличивается. Зависимость обратной плотности (1/*j*) от квадратного корня обратной скорости вращения ($\omega^{-0.5}$) линейна (рис. 6б) для области потенциалов от –0.6 до –0.9 В, что позволяет оценить эффективное число переносимых электронов и плотность кинетического тока при потенциале выхода ЛВА на предельные токи и вблизи него (табл. 4).

Статистические характеристики выполненных расчетов позволяют прийти к заключению, что оценка эффективного числа переносимых электронов (n_{eff}) имеет гораздо меньшую относительную погрешность, чем оценка плотности кинетического тока (j_k). При этом тенденции в

Таблица 4. Плотность кинетического тока (j_k) и эффективное число переносимых электронов (n_{eff}) для процесса электровосстановления кислорода в 0.1 М KOH на различных поверхностях

Поверхность	*E*, В	j_k, мА/см^2	n_{eff}
Углеситалл	–0.8	–0.73 ± 0.02	2.41 ± 0.08
	–0.9	–2.00 ± 0.20	2.06 ± 0.02
Поли-Fe(III)ClT(4-NH_2Ph)P	–0.6	–*	1.98 ± 0.21
	–0.7	–*	2.24 ± 0.18
	–0.8	–9.0**	2.87 ± 0.21
	–0.9	–9.7**	3.45 ± 0.18
Поли-Mn(III)ClT(4-NH_2Ph)P	–0.6	–1.95**	3.83 ± 0.20
	–0.7	–3.12**	3.47 ± 0.20
	–0.8	–4.85**	3.53 ± 0.20
	–0.9	–6.58**	3.76 ± 0.20
Композит поли-(Mn(III)ClT(4-NH_2Ph)P + + Fe(III)ClT(4-NH_2Ph)P)	–0.6	–5.5**	3.52 ± 0.20
	–0.7	–9.9**	3.57 ± 0.20
	–0.8	–18.7**	3.57 ± 0.20
	–0.9	–22.0**	3.67 ± 0.20

* Статистическая погрешность расчета j_k^{-1} сопоставима с рассчитанной величиной j_k^{-1}.

** Статистическая погрешность расчета j_k^{-1} около 50%.

изменении кинетического тока электровосстановления кислорода при переходе от одной поверхности к другой или от одного потенциала к другому прослеживаются достаточно надежно. Наименьшая величина j_k наблюдается на углеситалловом электроде, наибольшая на композите поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P), при возрастании перенапряжения плотность кинетического тока увеличивается. Величина n_{eff} для процесса электровосстановления кислорода на углеситалловом электроде близка к 2, что типично для углеродных материалов [45]. Параметр n_{eff} для процесса электровосстановления кислорода на пленках поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P и композита поли-(MnClT(4-NH_2Ph)P + FeClT(4-NH_2Ph)P) изменяется незначительно с изменением потенциала и может быть принят равным 3.65 ± 0.2 для пленок на основе Mn(III)-комплекса порфирина и 3.56 ± 0.2 для композита. Механизм электровосстановления кислорода на пленках поли-FeClT(4-NH_2Ph)P изменяется при увеличении перенапряжения, в результате величина n_{eff} возрастает от 1.98 ± 0.21 при –0.6 В до 3.45 ± 0.18 при –0.9 В. Такие значения величины n_{eff} могут быть объяснены конкуренцией между четырехэлектронным электровосстановлением (константа k_1, схема 1) и серией двухэлектронных (константы k_2 и k_3, схема 1) [45–47].

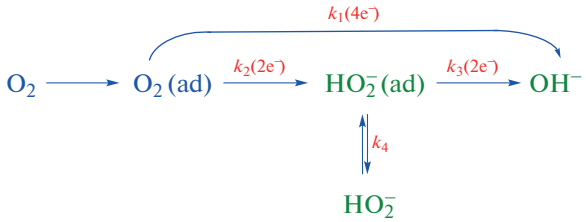


Схема 1. Схема превращений и продукты электровосстановления кислорода в щелочной среде.

Вариации формы ЛВА для разных поверхностей могут быть объяснены изменением величин констант k_1, k_2, k_3, k_4 (схема 1) и различным влиянием потенциала на эти кинетические параметры.

Мы полагаем, что сравнивать активность материалов в реакции электровосстановления кислорода имеет смысл только при условии близких механизмов реакции. Изменение эффективного числа электронов на одном из материалов затрудняет сопоставление активности исследуемых материалов в реакции электровосстановления кислорода. При потенциале –0.9 В значения эффективного числа переносимых электронов близки (табл. 4), что позволяет провести корректное сопоставление. Величина кинетического тока характеризует скорость протекания электрохимической реакции. Полученные результаты не позволяют сомневаться в различной скорости электрохимической стадии на исследуемых материалах. Снижение перенапряжения реакции электровосстановления кислорода, изменение наклона в тафелевских координатах для кинетической области вольтамперограмм и изменение кинетических токов свидетельствуют, что энергетика и кинетика реакции электровосстановления кислорода на полученных пленках заметно лучше, чем на исходном углеситалле. Такие изменения могут быть обозначены как каталитический эффект и проинтерпретированы в виде ряда активности материала в реакции электровосстановления кислорода:

поли-FeClT(4-NH_2Ph)P ≅
≅ поли-MnClT(4-NH_2Ph)P <
< поли-(FeClT(4-NH_2Ph)P +
+ MnClT(4-NH_2Ph)P).

Для исследованных в данной статье металлопорфиринов, биметаллический композит демонстрирует более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем материалы на основе индивидуальных порфиринов.

Возможным объяснением этого эффекта может послужить следующее рассуждение. При электроосаждении композитов Fe- и Mn-металлоцентры “случайным” образом встраиваются в полимерную цепь, которая “случайным” образом укладывается в полимерную пленку. В результате, на поверхности материала получается более разнообразный “коктейль” каталитических центров, чем на поверхности материалов на основе индивидуальных порфиринов. Положительная роль “коктейля” каталитических центров для протекания разнообразных каталитических реакций [48] позволяет ожидать более высокую вероятность формирования каталитического центра с оптимальной электронной структурой для протекания реакции электровосстановления кислорода для поверхности композита, чем для поверхности пленок индивидуальных порфиринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящего исследования показали, что биметаллические композиты могут быть получены на основе металлокомплексов аминофенилпорфиринов методом инициированной супероксидом электрохимической полимеризации. Пленки композитов продемонстрировали более высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода в щелочной среде. Более высокая каталитическая активность биметаллических систем может быть объяснена на основе концепции поверхностного “коктейля” каталитически активных центров. Мы полагаем, что наличие удобного метода формирования композитов позволит продвинуться в разработке

высокоэффективных катализаторов на основе биметаллических систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований" (ИХР РАН, г. Иваново).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00868.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, K.-G., Sharifzadeh, Z., Rouhani, F., Ghorbanloo, M., and Morsali, A., Metal-organic framework composites as green/sustainable catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 436, p. 213827.
2. Peng, L. and Wei, Z., Catalyst engineering for electrochemical energy conversion from water to water: water electrolysis and the hydrogen fuel cell, *Engineering*, 2020, vol. 6, p. 653.
3. Kavanagh, P., On the use of surface confined molecular catalysts in fuel cell development, *Current Opinion in Electrochem.*, 2021, vol. 29, p. 100765.
4. Wei, H., Tan, A., Hu, S., Piao, J., and Fu, Z., Efficient spinel iron-cobalt oxide/nitrogen-doped ordered mesoporous carbon catalyst for rechargeable zinc-air batteries, *Chinese J. Catalysis*, 2021, vol. 42, p. 1451.
5. Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., and Oturan, M.A., Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms, *Current Opinion in Electrochem.*, 2021, vol. 27, p. 100678.
6. Zhang, X., Wasson, M.C., Shayan, M., Berdichevsky, E.K., Ricardo-Noordberg, J., Singh, Z., Papazyan, E.K., Castro, A.J., Marino, P., Ajoyan, Z., Chen, Z., Islamoglu, T., Howarth, A.J., Liu, Y., Majewski, M.B., Katz, M.J., Mondloch, J.E., and Farha, O.K., A historical perspective on porphyrin-based metal–organic frameworks and their applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 429, p. 213615.
7. Feng, L., Wang, K.-Y., Joseph E., and Zhou, H.-C., Catalytic Porphyrin Framework, *Compounds Trends in Chem.*, 2020, vol. 2, p. 555.
8. Ji, W., Wang, T.-X., Ding, X., Lei, S., and Han, B.-H., Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: From synthesis to application, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 439, p. 213875.
9. Hikal, W.M. and Harmon, H.J., Photocatalytic self-assembled solid porphyrin microcrystals from water-soluble porphyrins: Synthesis, characterization and application, *Polyhedron*, 2009, vol. 28, p. 113.
10. Rebelo, S.L.H., Neves, C.M.B., de Almeida, M.P., Pereira, E., Simoes, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., de Castro, B., and Medforth, C.J., Binary ionic iron(III) porphyrin nanostructured materials with catalase-like activity, *Appl. Mater. Today*, 2020, vol. 21 p. 100830.
11. Gu, S., Marianov, A.N., Zhu, Y., and Jiang, Y., Cobalt porphyrin immobilized on the TiO_2 nanotube electrode for CO_2 electroreduction in aqueous solution, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 55, p. 219.
12. Wang, T., Xu, L., Chen, Z., Guo, L., Zhang, Y., Li, R., and Peng, T., Central site regulation of cobalt porphyrin conjugated polymer to give highly active and selective CO_2 reduction to CO in aqueous solution, *Appl. Catal., B: Environmental*, 2021, vol. 291, p. 120128.
13. Zhang, Q., Wang, Y., Wang, Y., Yang, S., Wu, X., Lv, B., Wang, N., Gao, Y., Xu, X., Lei, H., and Cao, R., Electropolymerization of cobalt porphyrins and corroles for the oxygen evolution reaction, *Chin. Chem. Lett.*, 2021, vol. 32, p. 3807.
14. Charisiadis, A., Glymenaki, E., Planchat, A., Margiola, S., Lavergne-Bril, A.-C., Nikoloudakis, E., Nikolaou, V., Charalambidis, G., Coutsolelos, A.G., and Odobel, F., Photoelectrochemical properties of dyads composed of porphyrin/ ruthenium catalyst grafted on metal oxide semiconductors, *Dyes and Pigments*, 2021, vol. 185, p. 108908.
15. Schaming, D. and Ruhlmann, L., *Electrosynthesis of Oligo-and Polyporphyrins Based on Oxidative Coupling of Macrocycles in "Electrochemistry of N_4 Macrocyclic Metal Complexes Volume 2: Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN4 Metal Complexes"*, Zagal, J. H. and Bedioui, F. eds., Springer, 2016, p. 395.
16. Carballo, R.R., Campodall'Orto, V., and Rezzano, I.N., Supported bimetallic polymers of porphyrins as new heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, vol. 280, p. 156.
17. Hamer, M., Carballo, R.R., Cid, N., and Rezzano, I.N., Study of the electron transfer properties of nanostructured bimetallic films of polymerized porphyrins, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 78, p. 302.
18. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: Process characteristics and properties of the films, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 256.
19. Friedman, A., Saltsman, I., Gross, Z., and Elbaz, L., Electropolymerization of PGM-free molecular catalyst for formation of 3D structures with high density of catalytic sites, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 310, p. 13.
20. Wang, A., Cheng, L., Shen, X., Zhu, W., and Li, L., Mechanistic insight on porphyrin based porous titanium coordination polymer as efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions, *Dyes and Pigments*, 2020, vol. 181, p. 108568.
21. Bruller, S., Liang, H.-W., Kramm, U.I., Krumpfer, J.W., Feng, X., and Klaus Mullen, Bimetallic porous porphyrin polymer-derived nonprecious metal electrocatalysts for oxygen reduction reactions, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 23799.
22. Chen, S.-M., Chen, Y.-L., and Thangamuthu, R., Electropolymerization of iron tetra(o-aminophenyl) porphyrin from aqueous solution and the electrocatalytic behavior of modified electrode, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, vol. 11, p. 1441.
23. Ren, J., Yan, W., Liu, X., Wang, F., Xing, Q., Xiao, Z., Liu, H., Chen, Y., and Li, X., Porphyrin polymer-derived single-atom Fe assisted by Fe2O3 with oxygen vacancy for efficient oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, vol. 592, p. 153301.

24. Attatsi, I.K., Zhu, W., and Liang, X., Surface molecular engineering of axial-exchanged Fe(III)Cl- and Mn(III)Cl-porphyrins towards enhanced electrocatalytic ORRs and OERs, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, vol. 507, p. 19584.

25. Mourzina, Y.G. and Offenhäusser, A., Electrochemical properties and biomimetic activity of water-soluble meso-substituted Mn(III) porphyrin complexes in the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 866, p. 114159.

26. Martins, M.B.M.S., Corrêa, G.A., Moniz, T., Medforth, C.J., de Castro, B., and Rebelo, S.L.H., Nanostructured binuclear Fe(III) and Mn(III) porphyrin materials: tuning the mimics of catalase and peroxidase activity, *J. Catal.*, 2023, vol. 419, p. 125.

27. Fu, X., Zhang, L., Zhu, X., Zhu, S., Min, Y., Xu, Q., and Li, Q., Trace Mn-doped on highly dispersed Fe/Mn-SNC ultrathin carbon nanosheets for efficient oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 613, p. 156087.

28. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Koifman, O.I., and Parfenyuk, V.I., Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method, *Electrochem. Commun.*, 2017, vol. 83, p. 28.

29. Semeikin, A.S., Koifman, O.I., and Berezin, B.D., Synthesis of tetraphenylporphins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1982, vol. 18, p. 1046.

30. Ormond, A.B. and Freeman, H.S., Effects of substituents on the photophysical properties of symmetrical porphyrins, *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 96, p. 440.

31. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Effect of substituent structure on formation and properties of poly-hydroxyphenyl porphyrin films obtained by superoxide-assisted method, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 342, p. 136064.

32. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para – aminophenyl porphyrin, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, vol. 241, p. 12239.

33. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Dmitrieva, O.A., Mamardashvili, N.Z., Koifman, O.I., and Parfenyuk, V.I., 2H-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin films: electrochemical formation and catalyst property testing, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 918, p. 116476.

34. Кузьмин, С.М., Чуловская, С.А., Парфенюк, В.И. Кинетика индуцированного осаждения пленок на основе тетракис(4-аминофенил)порфирина. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 347. [Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Kinetics of Induced Deposition of Films Based on Tetrakis(4-Aminophenyl)Porphyrin, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 321.]

35. Zhu, P. and Zhao, Y., Cyclic voltammetry measurements of electroactive surface area of porous nickel: Peak current and peak charge methods and diffusion layer effect, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, vol. 233, p. 60.

36. Smith, R.E., Davies, T.J., Baynes, N.d.B., and Nichols, R.J., The electrochemical characterisation of graphite felts, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 747, p. 29.

37. Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O., *Electrochemistry – Principles, methods and applications*, Oxford: Oxford Univer. Press, 1993. 427 p.

38. Zhang, J. (Eds.) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers,* Springer, 2008, p. 89–109.

39. Парфенюк, В.И., Чуловская, С.А., Кузьмин, С.М., Койфман, О.И. Особенности формирования пленочных материалов на основе аминофенилпорфирина. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 1921. [Parfenyuk, V.I., Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Koifman, O.I., Aminophenylporphyrin-based film materials: peculiar features of formation, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, vol. 71, p. 1921.]

40. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Scan rate effect on superoxide-assisted electrochemical deposition of 2H-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin films. *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 425, p. 140742.

41. Spiro, T.G., Zgierski, M.Z., and Kozlowski, P.M., Stereoelectronic factors in CO, NO and O_2 binding to heme from vibrational spectroscopy and DFT analysis, *Coord. Chem. Rev.,* 2001, vols. 219–221, p. 923.

42. Tsuda, M. and Kasai, H., Imidazole ligand effect on O_2 interaction with metalloporphyrins, *Surf. Sci.*, 2007, vol. 601, p. 5200.

43. Овченкова, Е.Н., Клюева, М.Е., Ломова, Т.Н. Координация пиридина на марганец(III)порфиринах. влияние множественного функционального замещения в порфирине. *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. С. 1490. [Ovchenkova, E.N., Klyueva, M.E., and Lomova, T.N., Ppyridine coordination to manganese(III) porphyrins: the effect of multiple functional substitution in porphyrin, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2017, vol. 62, p. 1483.]

44. Thandiayyakone, V., Murugan, A., Ravikumar, C.R., Rajkumar, T., Thillai Arasu, P., Yadav, H.S., and Kotteeswaran, P., Studies on redox and axial ligand properties of Meso-Mn(III) porphyrin by cyclic voltammetry and UV–Visible spectrophotometry, *Mater. Today: Proceedings*, 2021, vol. 47, p. 933.

45. Taylor, R.J. and Humffray, A.A., Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH > 10), *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1975, vol. 64, p. 63.

46. Masa, J., Ozoemena, K., Schuhmann, W., and Zagal, J.H., Oxygen reduction reaction using N4-metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2012, vol. 16, p. 762.

47. Tryk, D.A., Cabrera, C.R., Fujishima, A., and Spataru, N., *Oxygen electroreduction on carbon materials*, in: *Fundamental Understanding of Electrode Processes in Memory of Professor Ernest B. Yeager*, Prakash, J., Chu, D., Scherson, D., Enayetullah, M., Tae Bae, I. eds., The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, New Jersey, 2005. 45 p.

48. Eremin, D.B. and Ananikov, V.P., Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, ‘‘Cocktails” of catalysts and dynamic systems, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, vol. 346, p. 2.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 659–673

УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С ЛИГАНДОМ N,N'-БИС(3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИН[1]

© 2023 г. Е. А. Смирнова[a], *, И. А. Чепурная[a], **

[a]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: esmirnova@mail.ioffe.ru*

***e-mail: ichepurnaya@mail.ioffe.ru*

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.
После доработки 12.02.2023 г.
Принята к публикации 14.03.2023 г.

В работе представлены результаты исследования процессов электрохимического окисления и восстановления пленок полимерного комплекса никеля(II) с лигандом N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамин в растворах электролитов на основе 1,2-дихлорэтана и ацетонитрила, полученные методами *in situ* измерения проводимости и кварцевой микрогравиметрии в сочетании с циклической вольтамперометрией. Показано, что природа электролитного растворителя существенно влияет на характер изменения электрической проводимости полимера и условий массопереноса ионов и растворителя на границе раздела полимер/раствор при переходе пленки между различными степенями окисления в ходе редокс-превращений.

Ключевые слова: проводящий полимер, полимерный металлокомплекс, лиганд саленового типа, электронно-ионная проводимость, кварцевая микрогравиметрия

DOI: 10.31857/S0424857023110129, **EDN:** NSWYAU

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных подходов к направленному синтезу практически значимых материалов и управлению их свойствами является одним из ключевых направлений работ по созданию технологий и устройств нового поколения. Обладая уникальной совокупностью характеристик (электрохимической активностью в широком диапазоне потенциалов, каталитической активностью по отношению к ряду редокс-процессов, фотохимической активностью, высокой химической и термической устойчивостью), полимерные формы комплексов никеля(II) с редокс-активными саленовыми лигандами [1, 2] являются значимыми функциональными материалами с высоким потенциалом применения в различных областях [3–5]. К лигандам саленового типа относятся продукты конденсации замещенных производных салицилового альдегида с диаминами различного состава. Окислительная электрополимеризация плоскоквадратных комплексных соединений никеля(II) с саленовыми лигандами позволяет получить электрохимически активные модифицирующие пленки поли-[Ni*salen*] на токопроводящих поверхностях. Данные пленки представляют собой трехмерные матрицы, в которых цепочечные фрагменты с ковалентными связями углерод-углерод между фенильными кольцами соседних звеньев [Ni*salen*] (рис. 1а) образуют различные надмолекулярные структуры [5]. Ионы металла при этом непосредственно встроены в основные полимерные цепи на молекулярном уровне [6], что обеспечивает дополнительные возможности управления функциональными свойствами полимеров по сравнению с чисто органическими материалами.

Варьирование потенциала электрода-подложки обеспечивает переход полимерной пленки поли-[Ni*salen*] между нейтральным (незаряженным) и окисленным состояниями. Избыточный положительный заряд, возникающий на фрагментах полимерной структуры, компенсируется анионами фонового электролита, входящими в пленку при окислении (допирование) и выходящими из нее при восстановлении окисленной пленки до исходной нейтральной формы (дедопирование) [7–9]. Таким образом, никель-саленовые полиме-

[1] По материалам XX Всероссийского Совещания "Электрохимия органических соединений" ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

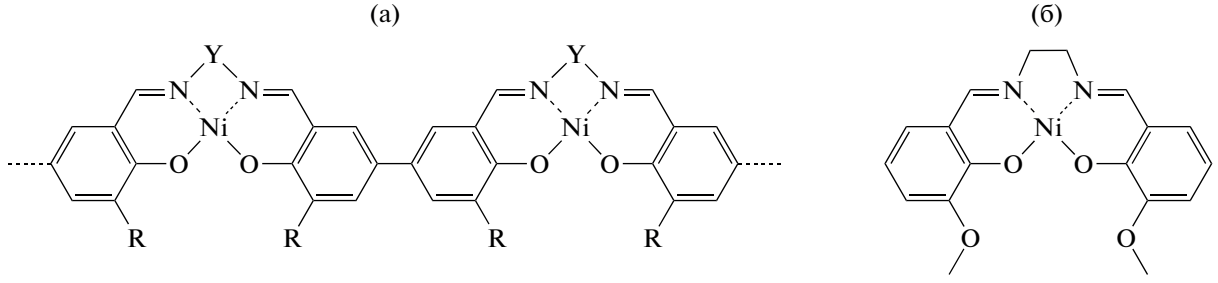


Рис. 1. Структурные формулы линейного фрагмента полимера поли-[Ni*salen*] (R – заместитель; Y – "мостиковая" группа) (а) и комплекса [$NiCH_3OSalen$] (б).

ры являются полупроводниками со смешанной электронно-ионной проводимостью. Внутри- и межцепочечный электронный транспорт в полимерной матрице осуществляется с участием системы сопряженных π-связей лигандного окружения [10], а ионный транспорт обеспечивается переносом противоионов в пространстве между цепями полимера [8]. Вопрос редокс-активности металла в процессах окисления полимера остается предметом обсуждений. В большинстве работ высказывается мнение, что ионы никеля электрохимически нейтральны и играют роль электронных мостов между ароматическими фрагментами, изменяющими зарядовое состояние [10–12]. В то же время на основании DFT-расчетов было высказано предположение, что эффективная степень окисления ионов никеля в полимерах может зависеть от координационных свойств растворителя [13].

Особенности функционирования электрохимических систем с электродами, модифицированными полимерными комплексами никеля(II) с саленовыми лигандами, в значительной степени определяются взаимосвязанными процессами электронного транспорта, ионного транспорта и взаимодействия между подсистемами электронных и ионных носителей заряда в объеме полимерного слоя и на границах раздела фаз полимер/электрод и полимер/раствор электролита. В связи с этим, значительное число предыдущих исследований данных материалов было посвящено поиску путей управления смешанной электронно-ионной проводимостью пленок поли-[Ni*salen*]. В частности, в ряде работ было обнаружено существенное влияние природы раствора электролита на параметры электронного и ионного транспорта в никель-саленовых полимерах [7, 9]. Варьируемым параметром при этом являлся только катионный и/или анионный состав фоновой соли, а электролитный растворитель не менялся. В то же время, согласно имеющимся в литературе данным, полярность, донорные свойства и вязкость растворителя в составе электролитной композиции, использующейся для полимеризации и последующего исследования проводящих полимерных пленок, оказывают существенное влияние на морфологию полимера и закономерности электронного и ионного транспорта при окислительно-восстановительных превращениях [14–19]. Определяющую роль при этом играют специфические и неспецифические взаимодействия молекул растворителя с положительно заряженными частицами, образующимися как на стадии роста полимерной цепи, так и при анодном допировании полимерной пленки, а также диффузионный контроль отдельных стадий редокс-процессов с участием полимеров и их мономерных прекурсоров. Схожие эффекты могут наблюдаться и в полимерных системах поли-[Ni*salen*].

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы электролитного растворителя на особенности транспорта носителей заряда в полимерных саленовых комплексах никеля при их допировании–дедопировании в анодной области потенциалов. В качестве модельного соединения выбран один из наиболее широко изученных никель-саленовых полимеров – полимерный комплекс никеля(II) с лигандом N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамин поли-[$NiCH_3OSalen$] (рис. 1б), впервые электрохимически синтезированный в 1992 г. [20, 21] и становившийся объектом как систематических фундаментальных исследований по установлению механизма полимеризации исходных соединений и закономерностей состав–структура–свойства применительно к практически значимым характеристикам полученных полимеров [7–10, 13, 22–28], так и прикладных работ по синтезу и исследованию свойств функциональных материалов для суперконденсаторов [29, 30], литий-ионных аккумуляторов [31–33], каталитических систем [34–37] и устройств органической электроники [38]. Для приготовления фоновых растворов для электрополимеризации комплекса [$NiCH_3OSalen$] и осуществления окислительно-восстановительных превращений в полимере выбраны наиболее часто использующийся для этих целей ацетонитрил (**АН**), являющийся полярным растворителем со средним значением донорного числа, и его "антипод" – 1,2-дихлорэтан (**ДХЭ**) – слабополяр-

Таблица 1. Параметры растворителей [39]

Растворитель	Вязкость, сП	Дипольный момент, Д	Относительная диэлектрическая проницаемость	Донорное число
АН	0.341	3.53	35.9	14.1
ДХЭ	0.730	1.86	10.4	0

ный, некоординирующийся и существенно более вязкий растворитель (физико-химические характеристики АН и ДХЭ приведены в табл. 1).

Для исследования процессов ионного транспорта в проводящих полимерах широко применяется метод электрохимической кварцевой микрогравиметрии (**ЭКМГ**). В сочетании с циклической вольтамперометрией (**ЦВА**) данный метод позволяет охарактеризовать параметры переноса ионов и растворителя через границу раздела полимер/раствор на основании регистрируемого изменения массы полимерной пленки в ходе редокс-превращений [18, 40, 41]. Сведения об особенностях электронного транспорта в смешанных электронно-ионных полимерных полупроводниках могут быть получены с помощью метода измерения проводимости (**ИП**) материала на гребенчатом микроэлектроде в процессе ЦВА-эксперимента [42–44]. Использование комбинации *in situ* методов ЭКМГ, ИП и ЦВА позволяет получить взаимодополняющую информацию об особенностях транспорта заряда и массопереноса в полимерных пленках в процессе окислительно-восстановительных превращений [45, 46].

Ранее полимерные пленки поли-[$NiCH_3OSalen$] уже исследовались методом ЭКМГ, но только в электролитных композициях на основе ацетонитрила [8, 9, 13, 28]. Предыдущие измерения проводимости полимера *in situ* методом ИП проводились в смеси алкилкарбонатов в присутствии высокой концентрации ионов лития [26], специфически координирующихся к гетероатомам лиганда и существенно влияющих на особенности генерации и транспорта носителей заряда в полимере [9]. В данной работе сопряженный электронно-ионный транспорт в никель-саленовых полимерах впервые охарактеризован на основе прямого сопоставления данных, полученных комбинацией *in situ* методов ИП, ЭКМГ и ЦВА в максимально близких условиях эксперимента. Это позволило не только впервые получить сведения об особенностях окислительно-восстановительных превращений полимерных пленок поли-[$NiCH_3OSalen$] в электролите на основе ДХЭ, но и углубить существующие представления о процессах допирования-дедопирования полимера в ацетонитрильных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономерный комплекс [$NiCH_3OSalen$], использованный в качестве исходного соединения для получения полимерных пленок, синтезировали по методике, приведенной в работе [47], и идентифицировали методом ^{1}НЯМР-спектроскопии. Для приготовления фоновых растворов использовали тетрафтороборат тетраэтиламмония (Sigma-Aldrich, 99.8%), 1,2-дихлорэтан (Sigma-Aldrich, 99.8%) и ацетонитрил (Avantor Performance Materials, ≥99.9%).

Электрохимические эксперименты проводили в атмосфере аргона на многоканальном потенциостате-гальваностате VSP (BioLogic Science Instruments) в трехэлектродной электрохимической ячейке, содержащей стеклоуглеродную пластину в качестве вспомогательного электрода и неводный Ag/Ag^+-электрод сравнения (MW-1085, BASi), заполненный 5 мМ раствором $AgNO_3$ в 0.1 М Et_4NBF_4/АН. Все потенциалы в работе приведены относительно Ag/Ag^+-электрода сравнения, характеризующегося потенциалом +0.3 В по отношению к стандартному хлоридсеребряному электроду Ag/AgCl, NaCl (насыщ.). Для электрохимического синтеза полимеров использовали раствор, содержащий 1 мМ [$NiCH_3OSalen$] и 0.05 М Et_4NBF_4 в ДХЭ или АН. Последующие электрохимические измерения на пленках поли-[$NiCH_3OSalen$] проводили в электролитной композиции, идентичной по составу раствору для полимеризации, но не содержащей мономер.

В исследованиях полимерных пленок комбинацией методов ЭКМГ и ЦВА экспериментальная установка дополнительно включала в себя комплекс 5 MHz QCM100 Quartz Crystal Microbalance Analog Controller + QCM25 Crystal Oscillator (Stanford Research Systems) и частотомер МХС 1600 (Metex). Рабочим электродом являлся кварцевый пьезокристалл с напыленным слоем платины (площадь рабочей поверхности электрода 1.37 см^2). Изменения резонансной частоты колебаний кристалла регистрировали в ходе эксперимента и использовали для расчета изменения массы электрода по уравнению Зауэрбрея [48]. Пленки полимерного комплекса на поверхности пьезокристалла получали методом окислительной электрохимической полимеризации при циклическом изменении потенциала рабочего электрода со скоростью

0.01 В/с в диапазоне от –0.3 до +1.3 В (1 цикл). Далее электрод вынимали из ячейки, промывали тем же растворителем, в котором проводили полимеризацию (АН или ДХЭ), и высушивали до достижения постоянного значения частоты колебаний пьезокристалла (30–40 мин). По изменению частоты колебаний кристалла вне электролитной среды до и после полимеризации рассчитывали массу сухого полимера $m_р$.

Далее полимер-модифицированный электрод помещали в фоновый раствор, где проводили электрохимические измерения полимерных пленок методом ЦВА в диапазоне потенциалов от –0.3 до +1.3 В при скорости развертки потенциала 0.01 В/с. Величину заряда, пропущенного через систему в ходе ЦВА-эксперимента, рассчитывали путем интегрирования измеряемых мгновенных значений тока по времени. Расчет числа электронов n, участвующих в процессе допирования или дедопирования одного звена полимера, производили по уравнению [10]:

$$n = \frac{\Delta Q M_р}{F m_р}, \quad (1)$$

где ΔQ – заряд допирования или дедопирования полимерной пленки, $M_р$ – молярная масса звена полимера, F – постоянная Фарадея.

Изменения резонансной частоты колебаний пьезокристалла с полимерной пленкой, регистрируемые в фоновом растворе одновременно с ЦВА-кривыми, использовали для расчета изменения массы полимера Δm в электродных процессах. На линейных участках зависимостей $\Delta m – \Delta Q$ рассчитывали среднюю молярную массу M частиц, переносимых в ходе редокс-процесса, по уравнению [8]:

$$M = zF\frac{\Delta m}{\Delta Q}, \quad (2)$$

где z – абсолютная величина заряда противоиона ($z = 1$).

Для исследования методом *in situ* ИП полимерные пленки осаждали на платиновый гребенчатый электрод (MicruX Technologies), представляющий собой две встречно направленные системы микроэлектродов (гребенки) с шириной микроэлектродов 5 мкм и расстоянием между ними 5 мкм [38]. Электроокислительную полимеризацию мономера осуществляли в режиме ЦВА в диапазоне от –0.3 до +1.3 В со скоростью развертки потенциала 0.01 В/с (количество циклов полимеризации: 6 в АН и 11 в ДХЭ). Гребенки выступали в роли двух рабочих электродов, между которыми поддерживалась фиксированная разница потенциалов ΔV, составляющая 5 мВ. Процесс полимеризации останавливали, когда регистрируемая разность токов на гребенках переставала меняться от цикла к циклу, что свидетельствовало о полном зарастании зазоров между микроэлектродами полимером [26]. Полимер-модифицированный электрод промывали, высушивали и переносили в раствор фонового электролита. На гребенки подавали линейную развертку потенциала в диапазоне от –0.3 до +1.3 В со скоростью 0.01 В/с при ΔV = 10 мВ. Полученные данные использовали для расчета проводимости полимера G по уравнению [42]:

$$G = \frac{\Delta I}{2\Delta V}, \quad (3)$$

где ΔI – разность токов на гребенках.

Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 7001 F (JEOL). Образцами служили полимерные пленки, сформированные на поверхности пьезокристалла для ЭКМГ измерений.

Количество проведенных параллельных измерений в каждом эксперименте – не менее трех.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез пленок поли-[NiCH$_3$OSalen]

Полимерные пленки поли-[NiCH$_3$OSalen] получали методом окислительной электрохимической полимеризации в фоновом растворе, приготовленном с использованием ацетонитрила или 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя и содержащем 1 мМ мономерного комплекса и 0.05 М Et_4NBF_4.

На ЦВА-кривых, зарегистрированных при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону анодных значений в растворах [NiCH$_3$OSalen] на основе АН (кривая *1* рис. 2а) и ДХЭ (кривая *1* рис. 2б), наблюдаются два пика окисления и четыре пика восстановления, потенциалы которых зависят от природы электролитного растворителя (табл. 2). Согласно литературным данным [23, 28], анодный пик A_1 соответствует окислению исходного комплекса. Анализ зависимостей изменения массы электрода Δm от потенциала E, полученных в ходе регистрации вольтамперограмм (кривые *2* рис. 2а и 2б), показывает, что при достижении потенциала начала окисления мономера (+0.43 В в АН и +0.52 В в ДХЭ) масса электрода начинает увеличиваться. Начальный этап окисления комплекса в АН сопровождается более значительным приростом массы по сравнению с процессом в ДХЭ.

В обоих растворах масса электрода увеличивается с увеличением суммарного заряда анодных процессов (рис. 3), что указывает на формирование на поверхности электрода полимерного слоя поли-[NiCH$_3$OSalen] в результате окисления комплекса. Катодные процессы, соответствующие восстановлению сформировавшегося полимера, сопровождаются уменьшением массы электрода в ацетонитрильном растворе (рис. 3а), тогда как в

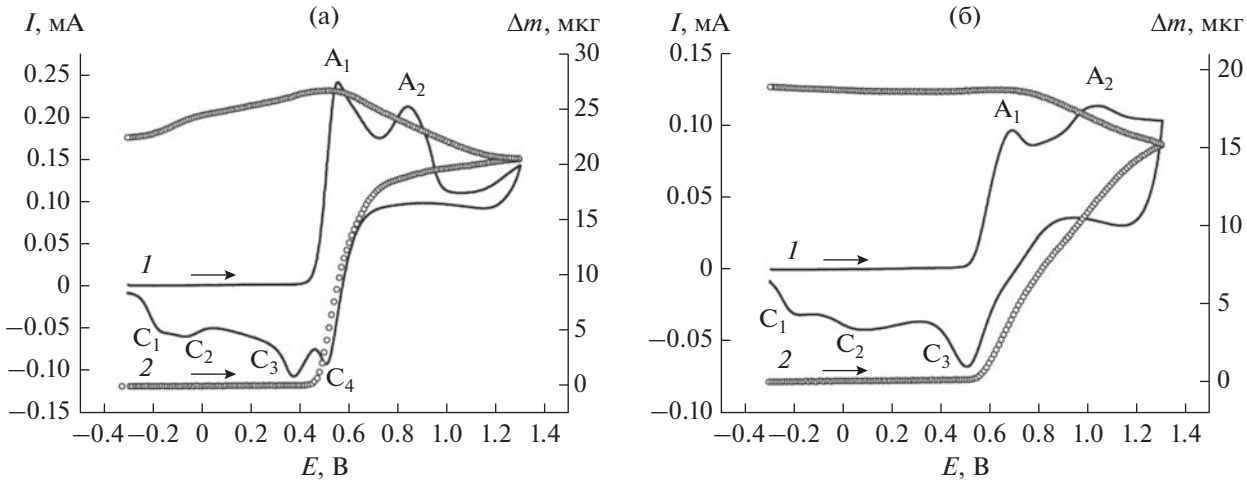


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы комплекса [$NiCH_3OSalen$] на Pt-пьезокристалле (*1*) и зависимость изменения массы электрода от потенциала (*2*) в 0.05 М Et_4NBF_4/АН (а) и 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ (б). Концентрация комплекса 1 мМ, скорость развертки потенциала 0.01 В/с.

растворе на основе ДХЭ она практически не изменяется (рис. 3б). Присутствие нескольких линейных участков на кривых зависимости массы электрода от пропущенного через систему заряда свидетельствует о параллельном протекании нескольких процессов, характеризующихся различными параметрами массопереноса. Основными процессами являются осаждение полимера на поверхность электрода и его допирование–дедопирование [28].

В конце синтеза масса полимерных пленок, сформированных в ацетонитрильном растворе (поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН), составила 22.8 ± 0.3 мкг, а масса пленок, сформированных в ДХЭ (поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ) – 19.1 ± 0.3 мкг. Массы полимеров в сухом состоянии составили соответственно 12.4 ± 0.2 и 8.3 ± 0.2 мкг.

Морфология синтезированных полимерных пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии образцов представлены на рис. 4. Пленка поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН имеет двухуровневый рельеф, состоящий из компактного внутреннего слоя и более рыхлой внешней структуры, образованной нерегулярными агломератами (рис. 4а). Пленка поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ характеризуется преимущественно одноуровневым рельефом с отдельными включениями полимерных “островков”, выступающих над плотной однородной пленкой (рис. 4б). При использовании для синтеза полимеров на поверхности пьезокристалла более чем одного цикла развертки потенциала на скорости 0.01 В/с в обоих растворителях образовывались толстые полимерные пленки поли-[$NiCH_3OSalen$] с сильно выраженным двухуровневым рельефом и значительным количеством массивных глобул на поверхности. Интерпретация результатов, полученных для таких пленок методом ЭКМГ, осложняется из-за возможного вклада вязко-упругих свойств пленки в микрогравиметрический от-

Таблица 2. Потенциалы пиков на ЦВА-кривых полимеризации комплекса [$NiCH_3OSalen$] в различных растворителях (концентрация комплекса 1 мМ, концентрация Et_4NBF_4 0.05 М, скорость развертки потенциала 0.01 В/с)

Растворитель	Анодные пики	E_p, В	Катодные пики	E_p, В
АН	A_1	+0.56	C_1	–0.15
	A_2	+0.84	C_2	–0.06
			C_3	+0.38
			C_4	+0.51
ДХЭ	A_1	+0.69	C_1	–0.17
	A_2	+1.03	C_2	+0.08
			C_3	+0.50

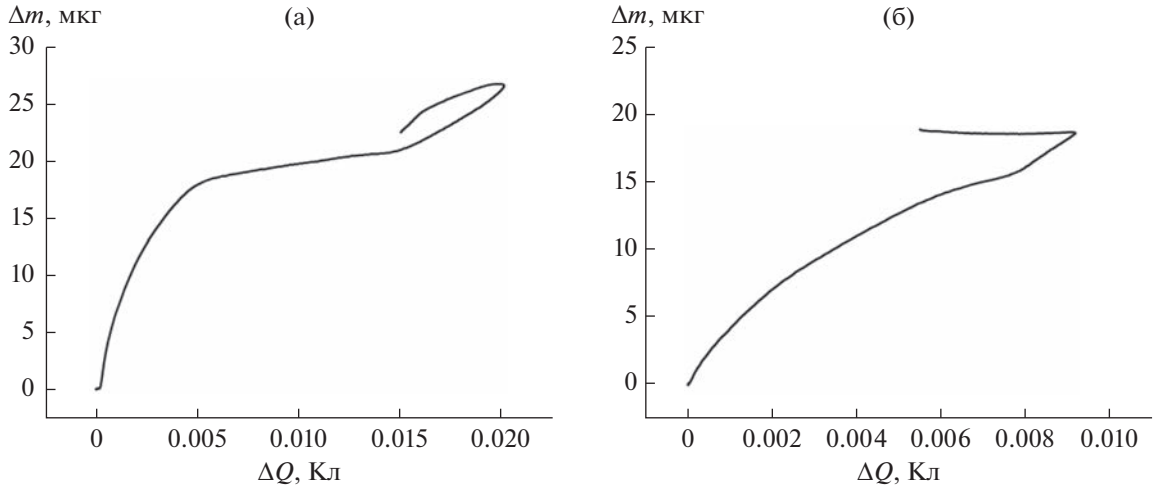


Рис. 3. Зависимость изменения массы электрода в ЦВА-эксперименте рис. 2 от величины пропущенного через систему заряда для комплекса [$NiCH_3OSalen$] в 0.05 М Et_4NBF_4/АН (а) и 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ (б).

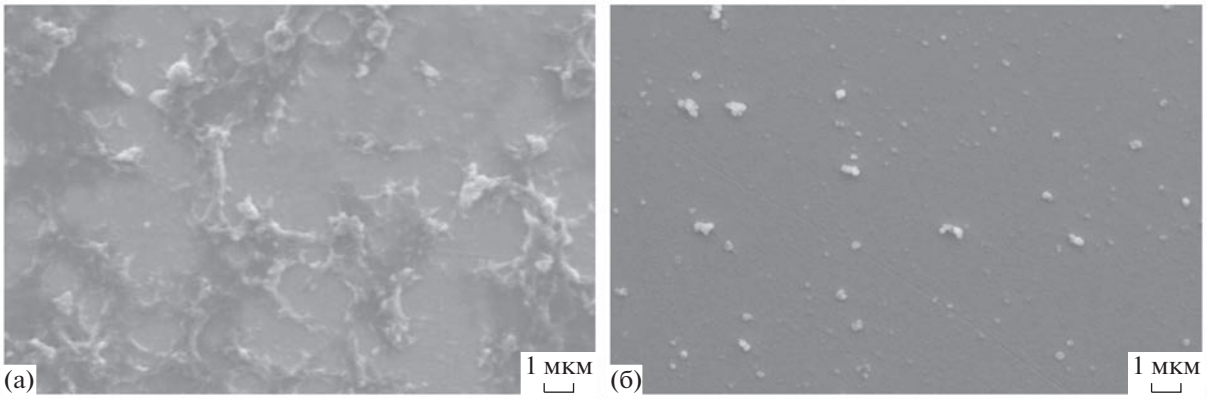


Рис. 4. Электронные микрофотографии пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН (а) и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ (б).

клик системы. Поэтому в данной работе количество циклов для электрополимеризации комплекса [$NiCH_3OSalen$] на поверхности пьезокристалла ограничили одним циклом.

Исследования пленок поли-[$NiCH_3OSalen$] методами ЦВА и ЭКМГ

Особенности окисления-восстановления полимеров поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в фоновых растворах на основе ацетонитрила и 1,2-дихлорэтана и массопереноса ионов и растворителя на границе полимерная пленка/раствор в ходе допирования–дедопирования пленок исследовали с помощью комбинации методов ЦВА и ЭКМГ. Электрохимические измерения пленок проводили в том же диапазоне потенциалов, с той же скоростью развертки потенциала и в такой же по составу электролитной композиции, но не содержащей мономер, что и электрополимеризацию.

На рис. 5 представлены вольтамперограммы полимерных пленок (кривые *1*) и одновременно зарегистрированные изменения массы полимера при изменении потенциала электрода (кривые *2*) в фоновых растворах на основе АН (рис. 5а) и ДХЭ (рис. 5б). На ЦВА-кривых наблюдаются несколько анодных и катодных пиков и плеч, свидетельствующих о комплексном характере редокс-превращений полимерных комплексов. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на вольтамперограммах полимеров, приведены в табл. 3. На ЦВА-кривых пленок также присутствуют уширенные волны окисления и восстановления полимера в диапазоне потенциалов от 0 до +0.35 В в АН и от 0 до +0.50 В в ДХЭ, более выраженные в 1,2-дихлорэтане.

Обе полимерные пленки проявляют редокс-активность во всем интервале приложенных потен-

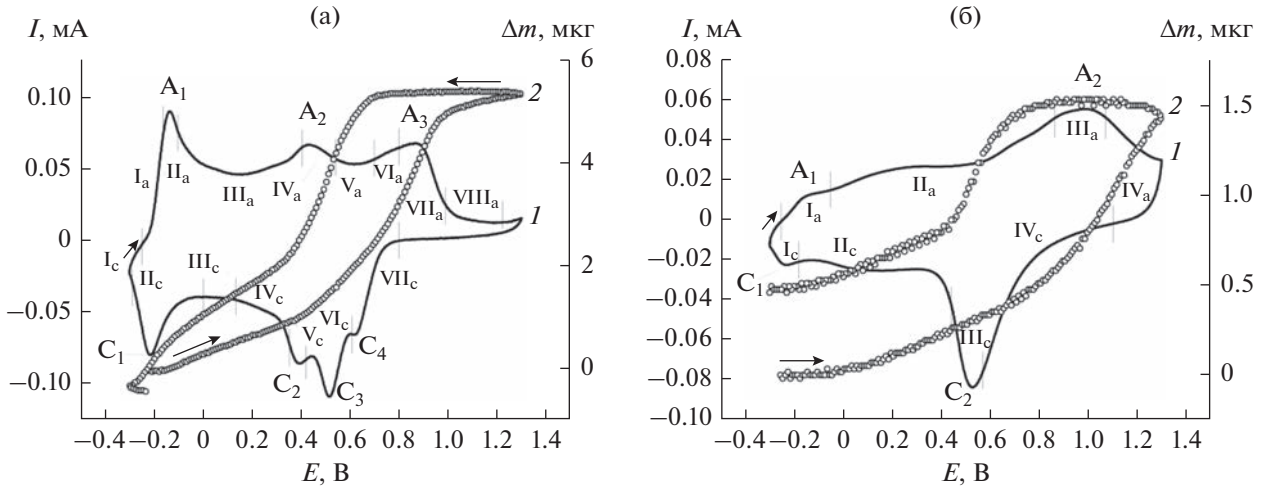


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы (*1*) и зависимость изменения массы электрода от потенциала (*2*) для пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в 0.05 М Et_4NBF_4/АН (а) и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ (б). Скорость развертки потенциала 0.01 В/с. Условия синтеза полимеров приведены на рис. 2. Римскими цифрами обозначены диапазоны потенциалов, соответствующих линейным участкам масскулонограмм рис. 7.

циалов. Анализ зависимостей ΔQ–E (ΔQ – заряд допирования–дедопирования полимера) (рис. 6а) показывает, что диапазоны потенциалов заряжения–разряжения полимеров отличаются от катодного и анодного пределов ЦВА-кривых и составляют –0.25...+0.80 В (обратный ход ЦВА) в АН и –0.25...+1.10 В (обратный ход ЦВА) в ДХЭ. На основании расчетов по уравнению (1) результаты, представленные на рис. 6а, перестроили в координатах n–E (рис. 6б), что позволило сравнить число электронов n, переносимых в процессах допирования и дедопирования одного звена полимера в разных растворителях. Значения n для процессов дедопирования двух пленок схожи (1.8 ± 0.1 в АН и 1.9 ± 0.1 в ДХЭ) и близки к теоретическому пределу $n = 2$, базирующемуся на предположении о редокс-нейтральности металлического центра в анодной области потенциалов [10]. В то же время значения $n > 2$ для анодного процесса могут свидетельствовать либо о протекании на полимер-модифицированном электроде побочных реакций, не связанных с допированием пленки, либо об окислении каждого звена полимера более чем на два электрона.

В ацетонитрильном растворе масса полимерной пленки поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН увеличивается при окислении и уменьшается при восстановлении (кривая *2* рис. 5а), что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [8, 9, 13, 28]. Аналогичная тенденция изменения массы полимера наблюдается в электродных процессах поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в 1,2-дихлорэтане (кривая *2* рис. 5б). Прямой и обратный ход зависимостей Δm–E в обоих случаях не совпадают, что коррелирует с разделением наиболее выраженных пиков на ЦВА-кривых. Полученные данные качественно согласуются с представлениями об электрохимическом допировании–дедопировании полимерных пленок анионами фоновой соли в анодной области потенциалов [21]. Сложный характер кривых Δm–E с несколькими точками перегиба указывает на изменение характера мас-

Таблица 3. Потенциалы пиков на ЦВА-кривых пленки поли-[$NiCH_3OSalen$] в различных растворителях (концентрация Et_4NBF_4 0.05 М, скорость развертки потенциала 0.01 В/с)

Растворитель	Анодные пики	E_p, В	Катодные пики	E_p, В
АН	A_1	–0.13	C_1	–0.21
	A_2	+0.43	C_2	+0.39
	A_3	+0.87	C_3	+0.52
			C_4	+0.62
ДХЭ	A_1	–0.14	C_1	–0.23
	A_2	+1.00	C_2	+0.53

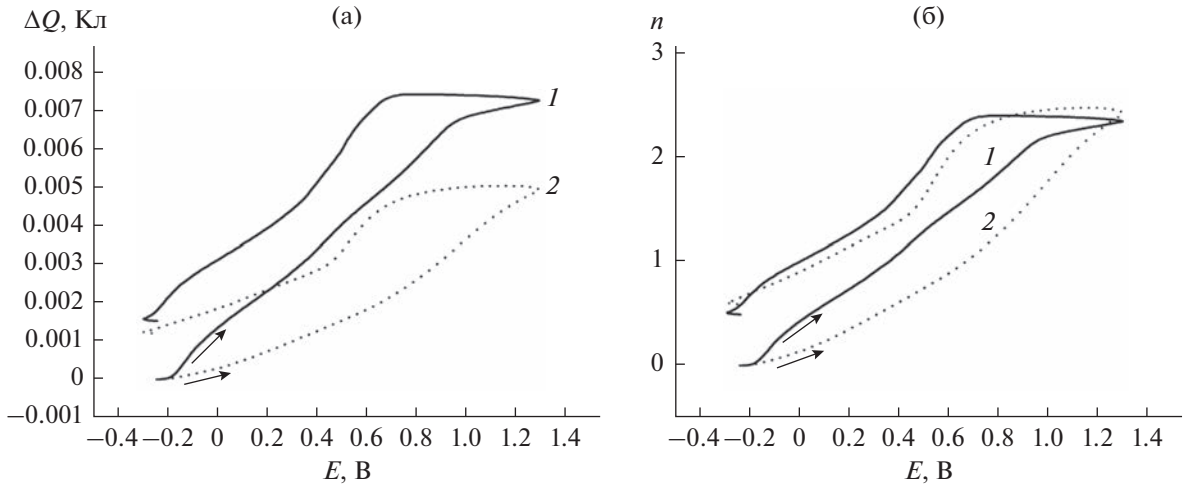


Рис. 6. Результат обработки данных ЦВА-измерений рис. 5: зависимость величины заряда допирования–дедопирования полимерной пленки (а) и числа электронов, переносимых в процессе допирования или дедопирования одного звена полимера (б) от потенциала для пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в 0.05 М Et_4NBF_4/АН (*1*) и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ (*2*).

сопереноса, обеспечивающего поддержание общей электронейтральности системы, при изменении уровня допирования пленки вследствие смещения электродного потенциала.

Для определения природы подвижных электролитных частиц, переносимых через границу раздела полимер/раствор при допировании–дедопировании полимерных пленок, полученные результаты представили в виде масскулонограмм (кривых зависимости изменения массы полимера Δm от количества электричества ΔQ, затрачиваемого на его окисление и восстановление) (рис. 7). На анодной и катодной ветвях масскулонограмм для пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН (рис. 7а) и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ (рис. 7б) наблюдаются несколько последовательных линейных участков с разным наклоном зависимостей Δm–ΔQ. На масскулонограмме в ацетонитрильном растворе таких участков больше и они менее протяженные по сравнению с зависимостью Δm–ΔQ, полученной в ДХЭ. Для каждого из линейных участков кривых по уравнению (2) рассчитали молярную массу переносимых частиц M, полученные значения приведены в табл. 4 и табл. 5.

В ацетонитрильном растворе потенциальными участниками массопереноса являются катионы Et_4N^+ (M = 130 г/моль), анионы BF_4^- (M = = 87 г/моль) и молекулы АН (M = 41 г/моль). В литературе предложен подход к анализу значе-

Таблица 4. Экспериментальные величины средней молярной массы электролитных частиц, переносимых на 1 Ф электричества в пленке поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в растворе 0.05 М Et_4NBF_4/АН на скорости развертки потенциала 0.01 В/с (римскими цифрами обозначены линейные участки масскулонограмм (рис. 7а), и соответствующие им участки ЦВА-кривых (рис. 5а))

Окисление		Восстановление	
участок масскулонограммы	M, г/моль	участок масскулонограммы	M, г/моль
I_a	0 ± 2	I_c	142 + 9
II_a	20 ± 4	II_c	86 ± 2
III_a	34 ± 1	III_c	76 + 1
IV_a	65 ± 2	IV_c	63 ± 3
V_a	90 ± 2	V_c	96 + 5
VI_a	115 ± 7	VI_c	127 ± 8
VII_a	169 ± 9	VII_c	98 ± 7
$VIII_a$	83 ± 3		

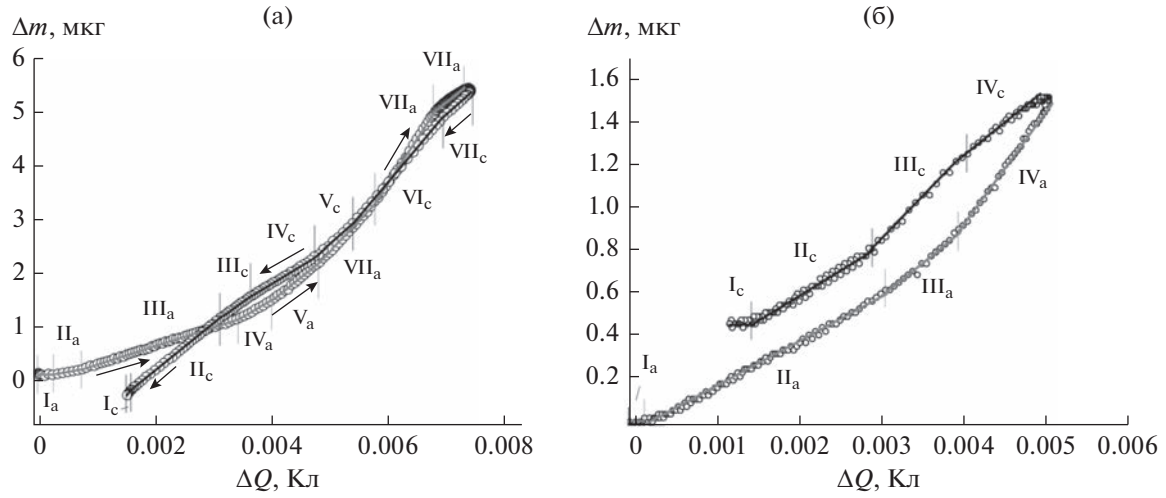


Рис. 7. Масскулонограммы для пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в 0.05 М Et_4NBF_4/АН (а) и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ (б). Римскими цифрами обозначены линейные участки кривых, использующиеся для расчета значений молярной массы переносимых электролитных частиц.

ний молярных масс электролитных частиц, переносимых в процессах допирования–дедопирования пленок поли-[$NiCH_3OSalen$] в ацетонитрильных растворах, согласно которому заниженные значения M по сравнению с молярной массой заряд-компенсирующего аниона указывают на противоположно направленные потоки ионов BF_4^- и молекул АН в пленке, а завышенные значения M – на сонаправленные потоки анионов и растворителя [8, 28]. Исходя из справедливости данных предположений и на основании результатов, представленных в табл. 4, можно сделать вывод о том, что окисление полимера поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в диапазоне потенциалов –0.16...+0.53 В (участки II_a–IV_a) сопровождается выходом из пленки молекул растворителя одновременно с входом в нее анионов фоновой соли, при этом количество растворителя, вытесняемого противоионами из полимерной матрицы, уменьшается при увеличении степени допирования пленки. Редокс-превращения полимера в интервале потенциалов от +0.53 до +0.70 В (участок V_a) осуществляются без активного участия растворителя, а электронейтральность системы поддерживается только потоком анионов из фонового раствора в пленку. При дальнейшем смещении потенциала в анодную область (участки VI_a и VII_a) начинается перенос растворителя в ту же сторону, что заряд-компенсирующих анионов (ориентировочно, до двух молекул АН на один ион BF_4^- при M = 169 г/моль). Окислительные процессы при потенциалах выше +1.00 В (участок $VIII_a$) сопровождаются только входом в полимер анионов BF_4^-. На обратном ходе ЦВА выход молекул АН сонаправленно с движением анионов наиболее заметно осуществляется на начальных (участки V_c–VII_c) и конечных стадиях дедопирования пленки (участок I_c). В последнем случае изменение направления развертки потенциала сопровождается резким выбросом массы.

Таблица 5. Экспериментальные величины средней молярной массы электролитных частиц, переносимых на 1 Ф электричества в пленке поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в растворе 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ на скорости развертки потенциала 0.01 В/с (римскими цифрами обозначены линейные участки масскулонограмм (рис. 7б), и соответствующие им участки ЦВА-кривых (рис. 5б))

Окисление		Восстановление	
участок масскулонограммы	M, г/моль	участок масскулонограммы	M, г/моль
I_a	0 ± 2	I_c	0 ± 2
II_a	21 ± 3	II_c	24 ± 2
III_a	31 ± 5	III_c	39 ± 4
IV_a	54 ± 6	IV_c	30 ± 3

Подвижными электролитными частицами в растворе на основе 1,2-дихлорэтана являются ионы фоновой соли (Et_4N^+ и BF_4^-) и молекулы ДХЭ (M = 99 г/моль). Согласно данным табл. 5, значения молярных масс частиц, переносимых в процессах допирования–дедопирования поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ, существенно ниже величины молярной массы аниона во всем диапазоне приложенных потенциалов, что, по-видимому, исключает сонаправленный транспорт анионов и растворителя даже в сильно окисленной пленке. На начальной стадии допирования (участок I_a) и конечной стадии дедопирования пленки (участок I_c) ее масса практически не изменяется. Данная картина может быть интерпретирована не только как отсутствие массопереноса в системе или его замедленный характер по сравнению с электронным транспортом, но и, с учетом близости значений молярных масс аниона BF_4^- и молекулы ДХЭ, как движение приблизительно одинаковых количеств противоионов и молекул растворителя в противоположных направлениях. Таким образом, можно предположить, что механизм допирования полимера в ДХЭ предполагает вытеснение растворителя из пленки при входе в нее заряд-компенсирующих анионов. В отличие от ацетонитрильных растворов, данный процесс наблюдается во всем диапазоне потенциалов тестирования полимерной системы, а относительное количество вытесняемого растворителя варьируется в зависимости от уровня допирования пленки. При дедопировании растворитель входит обратно в объем полимера, занимая пространство, освобождаемое выходящими анионами.

Из данных рис. 7 следует, что отношение суммарного заряда катодного процесса к заряду анодного процесса равно 0.8 для поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН и 0.75 для поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ. При этом массы полимерной пленки в незаряженном состоянии до и после цикла допирования–дедопирования не совпадают. Увеличение массы полимера поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ по сравнению с исходной позволяет предположить, что наблюдаемая химическая необратимость окисления в ДХЭ связана с неполным дедопированием полимерной матрицы (charge trapping). Уменьшение массы пленки поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в конце цикла окисления-восстановления по сравнению с началом цикла указывает на то, что необратимый заряд окисления может быть связан с протеканием в электрохимической системе процессов, приводящих к частичному растворению полимерного комплекса.

В каждом из рассмотренных случаев сопоставление ЦВА-кривой и масскулонограммы полимерного комплекса показывает, что интервалы наклона линейных участков зависимостей $\Delta m-\Delta Q$ хорошо коррелируют с диапазонами потенциалов волн окисления и восстановления полимера. Особенно ярко это проявляется для пленки поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН, на ЦВА-кривой которой наблюдается серия редокс-пиков и плечей, характеризующихся различными режимами массопереноса и, вероятно, отвечающих электродным процессам с участием отличающихся по энергии сегментов полимерной фазы. В ряде случаев молярная масса переносимых частиц существенно различается на прямом и обратном ходе кривых в фиксированном диапазоне потенциалов, что указывает на возможные отличия в природе промежуточных окисленных форм полимера, образующихся в процессе допирования и восстанавливающихся в обратном процессе. Следует отметить, что в предыдущих ЭКМГ-исследованиях полимерных пленок поли-[$NiCH_3OSalen$] [9, 13, 28] на кривых $\Delta m-\Delta Q$ выделяли только два линейных участка, для каждого из которых рассчитывали усредненную молярную массу переносимых частиц, при этом ее значение принималось одинаковым для процессов окисления и восстановления полимера в анализируемом интервале потенциалов. В данной работе исследование проводили на низкой скорости развертки потенциала (0.01 В/с), что позволило более детально охарактеризовать особенности массопереноса ионов и растворителя в электродных процессах с участием полимерных пленок.

Исследования пленок поли-[$NiCH_3OSalen$] методом in situ ИП

Особенности электронного транспорта в полимерных пленках поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ изучали с помощью метода *in situ* измерения проводимости.

На рис. 8 представлены зависимости электрической проводимости G полимерных пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ от потенциала, полученные в ходе регистрации ЦВА-кривых полимер-модифицированных гребенчатых микроэлектродов. Вольтамперограммы полимеров (кривые *1* рис. 8) характеризуются наличием нескольких волн окисления-восстановления, но меньшим расщеплением пиков по сравнению с ЦВА-кривыми полимеров на платиновом пьезокристалле (кривые *1* рис. 2), особенно в ацетонитрильном растворе. Зависимости $G-E$ в обоих электролитных растворителях имеют колоколообразную форму с двумя максимумами в АН (кривая *2* рис. 8а) и одним уширенным максимумом в ДХЭ (кривая *2* рис. 8б). В обоих случаях проводимость незаряженных пленок пренебрежимо мала ($<10^{-3}$ мСм). Начало окисления сопровождается существенным ростом проводимости, которая достигает максимума при несколько более отрицательном потенциале, чем потенциал основ-

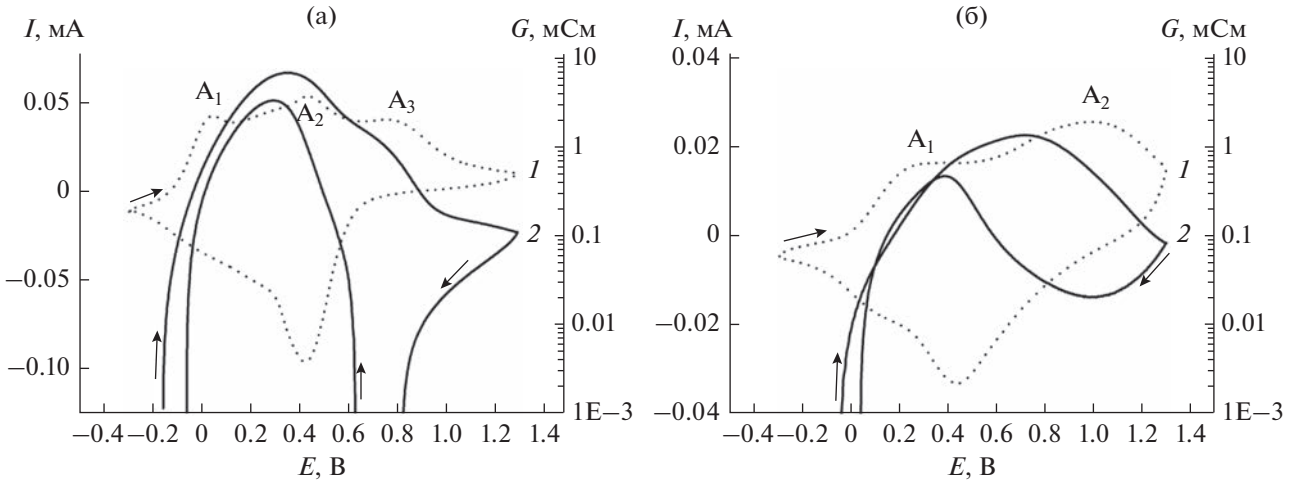


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы (*1*) и зависимости проводимости полимерной пленки от потенциала (*2*) на Pt-гребенчатом электроде в *in situ* ИП-измерениях пленок поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН в 0.05 М Et_4NBF_4/АН (а) и поли-[$NiCH_3OSalen$]/ДХЭ в 0.05 М Et_4NBF_4/ДХЭ (б). Скорость развертки потенциала 0.01 В/с. Условия синтеза полимеров приведены в тексте статьи.

ного пика окисления полимера (A_2) на ЦВА-кривой, после чего начинает уменьшаться. Примечательно, что даже сильно допированные пленки обладают остаточной проводимостью на уровне 10^{-1} мСм при потенциале +1.3 В, что составляет соответственно 1 и 6% от максимального значения G в АН и ДХЭ.

При восстановлении полимерных пленок на обратном ходе ЦВА их проводимость вновь увеличивается и далее, пройдя через максимум при потенциалах несколько более отрицательных, чем потенциал основного пика восстановления полимера на ЦВА-кривой, уменьшается до значений $G < 10^{-3}$ мСм, характеризующих дедопированный полимер. Прямой и обратный ход зависимостей G–E не совпадает, что указывает на различия в условиях электронного транспорта в окисляющейся и восстанавливающейся полимерной пленке. В процессе дедопирования полимеров достигаются несколько меньшие значения проводимости по сравнению с прямым процессом. Более симметричные кривые G–E с разделением между основными максимумами проводимости на прямом и обратном ходе потенциала в пределах 60 мВ наблюдаются в ацетонитрильном растворе, при этом второй максимум на обратной ветви зависимости выражен менее явно, чем при окислении. В растворе на основе 1,2-дихлорэтана максимумы проводимости разделены более значительно (на 320 мВ), что коррелирует с выраженным разделением пиков окисления и восстановления пленок на ЦВА-кривых. Широкое окно проводимости полимерных пленок и присутствие дополнительных максимумов и плеч на зависимости G–E, полученной для полимера поли-[$NiCH_3OSalen$]/АН, указывает на большое число доступных по энергии редокс-состояний, задействованных в окислительно-восстановительных превращениях полимеров.

Форма полученных кривых зависимости проводимости от потенциала, значительно отличается от сигмоидальной формы кривых G–E, характерных для пленок сопряженных органических полимеров, и более сходна с соответствующими зависимостями, регистрируемыми для редокс-полимеров или проводящих матриц с локальными областями сопряжения, перенос заряда между которыми осуществляется по прыжковому механизму [49]. Согласно модели прыжкового транспорта носителей заряда, проводимость полимера достигает максимального значения в полуокисленной форме, характеризующейся равенством концентраций редокс-центров, находящихся в различном зарядовом состоянии. Сравнение полученных в работе данных по измерению проводимости (рис. 8) с данными микрогравиметрических исследований (рис. 6б) показывает, что в области потенциалов максимальных значений проводимости полимерные пленки в обоих растворителях окислены примерно на один электрон в расчете на звено полимера при суммарном заряде допирования–дедопирования, отвечающем значению $n \approx 2$. На основании полученных данных можно предположить, что в полимере поли-[$NiCH_3OSalen$] преимущественно реализуется прыжковый механизм электронной проводимости. Преобладающим при этом, вероятно, является межцепочечный перенос электрона между участками цепей, в пределах которых осуществляется частичная делокализация генерируемых в пленке носителей заряда [10].

Сравнение результатов, полученных с помощью методов ЭКМГ/ЦВА и *in situ* ИП, показывает, параметры электро- и массопереноса в полимере поли-[$NiCH_3OSalen$] взаимосвязаны и изменяются с увеличением степени окисления пленки. Увеличение проводимости полимерных пленок при электрохимическом допировании наблюдается в диапазоне потенциалов, характеризующихся разнонаправленным движением анионов и молекул растворителя. Потенциал максимума проводимости соответствует состоянию смешанновалентной системы с одинаковой концентрацией нейтральных и окисленных центров (ароматических колец лигандов [10]). При дальнейшем увеличении потенциала редокс-процессы в пленке характеризуются сонаправленным с заряд-компенсирующими анионами транспортом молекул растворителя в ацетонитриле и противоположно направленным – в 1,2-дихлорэтане, при этом проводимость полимера уменьшается и в АН, в отличие от ДХЭ, проходит через дополнительный максимум, указывающий на появление еще одной смешанновалентной системы, природа которой нуждается в уточнении.

Различия в результатах, полученных в фоновых растворах на основе ацетонитрила и 1,2-дихлорэтана, по-видимому, связаны с различиями в донорных свойствах, полярности и вязкости данных растворителей (табл. 1). В отличие от ДХЭ, более донорный ацетонитрил, вероятно, вступает в специфические взаимодействия как с окисленными частицами (мономерами и олигомерами) в процессе полимеризации [17], так и с редокс-центрами полимерной матрицы [19], что влияет на морфологию полимерной пленки и механизм образования промежуточных окисленных форм полимера. Различия в полярности АН и ДХЭ определяют различия в энергии кулоновского взаимодействия не только между ионами в растворе электролита, но и между одноименно заряженными фрагментами полимерной цепи, а также между заряженным фрагментом цепи и заряд-компенсирующим ионом, что приводит к большей степени конформационных изменений полимерной матрицы при переходе полимера из частично окисленного в сильно окисленное состояние в растворе на основе более полярного ацетонитрила [14, 15]. Влияние вязкости растворителя, определяющей скорость диффузионного транспорта частиц, прослеживается в сдвиге потенциалов основных редокс-процессов в мономере и полимере в анодную область в более вязком по сравнению с ацетонитрилом 1,2-дихлорэтане, что, в частности, может быть связано с замедленностью входа/отвода анионов и растворителя как на стадии полимеризации, так и в сформированной полимерной пленке [18, 19]. Изменения в уровне сольватации полимерной матрицы при окислении и сопровождающие их конформационные изменения, по-видимому, связаны со значительными изменениями в электронной энергетической структуре полимера, что находит отражение в наблюдаемых особенностях электрохимического поведения полимерных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обнаружено, что природа электролитного растворителя влияет на особенности электронного и ионного транспорта в пленках поли-[$NiCH_3OSalen$], при этом это влияние наиболее существенно в области потенциалов, обеспечивающих образование высокодопированных форм полимера. Установлено, что в фоновом растворе на основе 1,2-дихлорэтана потенциалы основных редокс-процессов в полимерных пленках смещены в анодную область, а на ЦВА-кривых наблюдается меньшее количество разделенных пиков по сравнению с ацетонитрильным раствором. Найденные величины средней молярной массы электролитных частиц, входящих в полимер или выходящих из него в ходе редокс-превращений, показывают, что переход между низко- и высокодопированными формами полимера сопровождается изменением направления потоков ионов и растворителя в ацетонитрильных растворах, а в ДХЭ режим массопереноса лишь незначительно меняется в исследованном диапазоне потенциалов. В обоих растворителях низкодопированные формы полимера стабилизируются за счет входа в пленку заряд-компенсирующих анионов, вытесняющих молекулы растворителя из полимерной матрицы. В образовании высокодопированных форм полимера в ацетонитриле наряду с противоионами активную роль, по-видимому, играют молекулы растворителя, входящие в пленку при высоких анодных потенциалах. В ДХЭ высокодопированные формы полимера стабилизируются без участия растворителя. В обоих растворителях возможно практически полностью допировать полимерную пленку, окислив при этом каждое звено полимера на два электрона. Этот процесс является химически необратимым и в АН, и в ДХЭ, но природа необратимости при этом различна: окисление пленки в ацетонитрильном растворе сопровождается ее частичным растворением, а в 1,2-дихлорэтане наблюдаются признаки неполного дедопирования полимерной матрицы при переводе сильноокисленной пленки в нейтральное состояние. В обоих растворителях потенциал основного (и единственного в случае ДХЭ) максимума проводимости соответствует полуокисленному состоянию пленки, характеризующемуся равенством концентраций нейтральных и окисленных редокс-центров (ароматических колец лигандов) в генерируемой при окислении смешанновалентной системе. Наличие второго максимума проводимости в АН указывает на образование в сильнодопированной пленке второй смешанно-

валентной системы при участии растворителя, природа которой на данный момент не ясна. По сравнению с АН, проводимость полимера при переходе из полуокисленного в сильноокисленное состояние в ДХЭ уменьшается менее существенно, что указывает на сохранение в пленке основных каналов проводимости даже в сильнодопированном состоянии. Таким образом, в ходе проделанной работы установлено, что природа электролитного растворителя влияет не на предельно достижимый уровень допирования полимерной матрицы, а на механизм образования и превращений промежуточных окисленных форм полимера. Данное влияние, вероятно, определяется различиями в донорных свойствах, полярности и вязкости использованных растворителей. Однако ограниченный круг объектов данного исследования (как растворителей, так и полимерных металлокомплексов) не позволяет говорить о преобладающем влиянии какого-то одного из вышеперечисленных факторов на процессы электро- и массопереноса в полимере поли-[$NiCH_3OSalen$], а также распространить сделанные выводы на никель-саленовые полимеры с другим лигандным окружением. Проведение электрополимеризации комплекса и исследования полимера в одном и том же электролитном растворителе также не позволяет однозначно определить, на какой стадии природа растворителя более существенно влияет на функциональные характеристики пленки: на стадии полимеризации, определяющей структурные и морфологические особенности полимерной матрицы, или непосредственно на стадии допирования–дедопирования. Таким образом, в рамках дальнейших исследований представляется целесообразным расширить круг объектов, включив в него полимерные комплексы никеля(II) с различным лигандным окружением и растворители, которые обеспечат большую вариативность физико-химических характеристик (например, сильнополярные растворители с высокой донорной силой), а также провести сравнительные исследования полимеров с использованием разных растворителей для электросинтеза и электрохимических измерений пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarke, R.M., Herasymchuk, K., and Storr, T., Electronic structure elucidation in oxidized metal–salen complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, vol. 352, p. 67.
2. Thomas, F., Ligand-centred oxidative chemistry in sterically hindered salen complexes: an interesting case with nickel, *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45 (27), p. 10866.
3. Zhang, J., Xu, L., and Wong, W.Y., Energy materials based on metal Schiff base complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, vol. 355, p. 180.
4. Freire, C., Nunes, M., Pereira, C., Fernandes, D.M., Peixoto, A.F., and Rocha, M., Metallo(*salen*) complexes as versatile building blocks for the fabrication of molecular materials and devices with tuned properties, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, vol. 394, p. 104.
5. Chepurnaya, I.A., Karushev, M.P., Alekseeva, E.V., Lukyanov, D.A., and Levin, O.V., Redox-conducting polymers based on metal-salen complexes for energy storage applications, *Pure Appl. Chem.*, 2020, vol. 92, no. 8, p. 1239.
6. Williams, K.A., Boydston, A.J., and Bielawski, C.W., Main-chain organometallic polymers: synthetic strategies, applications, and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, vol. 36, p. 729.
7. Родягина, Т.Ю., Гаманьков, П.В., Дмитриева, Е.А., Чепурная, И.А., Васильева, С.В., Тимонов, А.М. Структурирование редокс-полимеров поли-[M(Schiff)] на молекулярном уровне: методы и результаты. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1224. [Rodyagina, T.Y., Gaman'kov, P.V., Dmitrieva, E.A., Chepurnaya, I.A., Vasil'eva, S.V., and Timonov, A.M., Structuring redox polymers poly[M(Schiff)] (M = Ni, Pd; Schiff = Schiff bases) on a molecular level: methods and results of an investigation, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 1101.]
8. Беседина, М.А., Красикова, С.А., Тимонов, А.М. Ионный перенос заряда в пленках полимерных комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. С. 1738. [Besedina, M.A., Krasikova, S.A., and Timonov, A.M., Ionic charge transfer in films of polymeric complexes of transition metals with Schiff, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, p. 1890.]
9. Volkov, A.I., Apraksin, R.V., Falaleev, E.A., Novoselova, J.V., Volosatova, Y.A., Lykyanov, D.A., Alekseeva E.V., and Levin O.V., Tuning cationic transport in Nisalen polymers via pseudo-crown functionality, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 425, art. no. 140750.
10. Dmitrieva, E., Rosenkranz, M., Danilova, J., Smirnova, E.A., Karushev, M., Chepurnaya, I., and Timonov, A., Radical formation in polymeric nickel complexes with N_2O_2 Schiff base ligands: An in situ ESR and UV-vis-NIR spectroelectrochemical study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 283, p. 1742.
11. Vilas-Boas, M., Freire, C., de Castro, B., Christensen, P.A., and Hillman, A.R., New insights into the structure and properties of electroactive polymer films derived from [Ni(salen)], *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, p. 4919.
12. Łępicka, K., Pieta, P., Shkurenko, A., Borowicz, P., Majewska, M., Rosenkranz, M., Avdoshenko, S., Popov, A.A., and Kutner, W., Spectroelectrochemical approaches to mechanistic aspects of charge transport in meso-nickel(II) Schiff base electrochromic polymer, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 16710.
13. Sizov, V.V., Novozhilova, M.V., Alekseeva, E.V., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Eliseeva, S.N., Vanin, A.A., Malev, V.V., and Levin, O.V., Redox transformations in electroactive polymer films derived from complexes of nickel with SalEn-type ligands: computational,

EQCM, and spectroelectrochemical study, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 453.

14. Vercelli, B., Zecchin, S., Comisso, N., and Zotti, G., Solvoconductivity of Polyconjugated Polymers: The Roles of Polymer Oxidation Degree and Solvent Electrical Permittivity, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, no. 11, p. 4768.
15. Nowak, M.J., Spiegel, D., Hotta, S., Heeger, A.J., and Pincus, P.A., Charge Storage on a Conducting Polymer in Solution, *Macromolecules*, 1989, vol. 22, p. 2917.
16. Kim, J.Y., Jung, J.H., Lee, D.E., and Joo, J., Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate by a change of solvents, *Synth. Met.*, 2002, vol. 126, no. 2–3, p. 311.
17. Ouyang, J. and Li, Y., Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as-prepared polypyrrole films, *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 8, p. 1971.
18. Hillman, A.R., Daisleya, S.J., and Bruckenstein, S., Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 2379.
19. Алпатова, Н.М., Овсянникова, Е.В., Ионас, Ф., Кирхмайер, С., Писаревская, Е.Ю., Грошева, М.Ю. Редокс-превращения поли(3,4-этилендиокситиофена) и его сополимера с битиофеном в апротонных средах с различной донорной способностью. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 649. [Alpatova, N.M., Ovsyannikova, E.V., Jonas, F., Kirchmeyer, S., Pisarevskaya, E.Yu., and Grosheva, M.Yu., Redox conversions of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its copolymer with bithiophene in aprotic media of different donor capability, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 576.]
20. Audebert, P., Hapiot, P., Capdevielle, P., and Maumy, M., Electrochemical polymerization of several salen-type complexes. Kinetic studies in the microsecond time range, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 338, p. 269.
21. Audebert, P., Capdevielle, P., and Maumy, M., Redox and Conducting Polymers Based on Salen-Type Metal Units – Electrochemical Study and Some Characteristics, *New J. Chem.*, 1992, vol. 16, p. 697.
22. Васильева, С.В., Балашев, К.П., Тимонов, А.М. Влияние природы лиганда и растворителя на процессы электроокисления комплексов никеля с основаниями Шиффа. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1090. [Vasil'eva, S.V., Balashev, K.P., and Timonov, A.M., Effects of the nature of the ligand and solvent on the electrooxidation of complexes formed by nickel and Schiff's bases, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 978.]
23. Васильева, С.В., Герман, Н.А., Гаманьков, П.В., Тимонов, А.М. Закономерности электрополимеризации комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 363. [Vasil'eva, S.V., German, N.A., Gaman'kov, P.V., and Timonov, A.M., Electropolymerization of palladium and nickel complexes with Schiff's bases, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 317.]
24. Васильева, С.В., Чепурная, И.А., Логвинов, С.А., Гаманьков, П.В., Тимонов, А.М. Редокс-процессы в пленках полимерных комплексов палладия и никеля с основаниями Шиффа. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 344. [Vasil'eva, S.V., Chepurnaya, I.A., Logvinov, S.A., Gaman'kov, P.V., and Timonov, A.M., Redox processes in the films of palladium and nickel polymer complexes with Schiff bases, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 310.]
25. Tchepournaya, I., Vasilieva, S., Logvinov, S., Timonov, A., Amadelli, R., and Bartak, D., Electrochemical synthesis and characterization of redox polymer nanostructures, *Langmuir*, 2003, vol. 19, p. 9005.
26. Белецкий, Е.В., Волосатова, Ю.А., Елисеева, С.Н., Левин, О.В. Влияние электродного потенциала на проводимость полимерных комплексов с лигандами саленового типа. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 500. [Beletskii, E.V., Volosatova, Y.A., Eliseeva, S.N., and Levin, O.V., The effect of electrode potential on the conductivity of polymer complexes of nickel with salen ligands, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 339.]
27. Danilova, J.S., Avdoshenko, S.M., Karushev, M.P., Timonov, A.M., and Dmitrieva, E., Infrared spectroscopic study of nickel complexes with salen-type ligands and their polymers, *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1241, art. no. 130668.
28. Polozhentseva, J., Novozhilova, M., and Karushev, M., Reversible redox processes in polymer of unmetalated salen-type ligand: combined electrochemical in situ studies and direct comparison with corresponding nickel metallopolymer, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, no. 3, art. no. 1795.
29. Карушев, М.П., Тимонов, А.М. Адсорбционно-электрохимическая модификация нанопористых углеродных материалов комплексами никеля с основаниями Шиффа. *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. С. 932. [Karushev, M.P. and Timonov, A.M., Adsorption-electrochemical modification of nanoporous carbon materials by nickel complexes with Schiff bases, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, p. 914.]
30. Alekseeva, E.V., Chepurnaya, I.A., Malev, V.V., Timonov, A.M., and Levin, O.V., Polymeric nickel complexes with salen-type ligands for modification of supercapacitor electrodes: impedance studies of charge transfer and storage properties, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 225, p. 378.
31. Eliseeva, S.N., Alekseeva, E.V., Vereshchagin, A.A., Volkov, A.I., Vlasov, P.S., Konev, A.S., and Levin, O.V., Nickel-salen type polymers as cathode materials for rechargeable lithium batteries, *Macromol. Chem. Phys.*, 2017, vol. 218, no. 24, 1700361.
32. Положенцева, Ю.А., Новожилова, М.В., Чепурная, И.А., Карушев, М.П. Полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа как многофункциональные компоненты катодов литий-ионных аккумуляторов. *Письма ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 2. С. 36. [Polozhentseva, Y.A., Novozhilova, M.V., Chepurnaya, I.A., and Karushev, M.P., Polymeric complexes of nickel with salen-type ligands as multifunctional components of lithium ion battery cathodes, *Tech. Phys. Lett.*, 2021, vol. 47, p. 83.]
33. Beletskii, E., Fedorova, A., Lukyanov, D., Kalnin, A., Ershov, V., Danilov, S., Spiridonova, D., Alekseeva, E., and Levin, O., Switchable resistance conducting-polymer layer for Li-ion battery overcharge protection, *J. Power Sources*, 2021, vol. 490, art. no. 229548.
34. Смирнова, Е.А., Карушев, М.П., Тимонов, А.М., Алексеева, Е.В., Левин, О.В., Малев, В.В. Новые функциональные материалы на основе металлокомплексных проводящих полимеров, модифици-

рованных металлическими наноэлектродами. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 8. С. 1919. [Smirnova, E.A., Karushev, M.P., Timonov, A.M., Alekseeva, E.V., Levin, O.V., and Malev, V.V., New functional materials based on conductive polymer-metal complexes modified with metallic nanoelectrodes, *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, no. 8, p. 1919.]

35. Vereshchagin, A.A., Sizov, V.V., Verjuzhskij, M.S., Hrom, S.I., Volkov, A.I., Danilova, J.S., Novozhilova, M.V., Laaksonen, A., and Levin, O.V., Interaction of amines with electrodes modified by polymeric complexes of Ni with salen-type ligands, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 726.
36. Konev, A.S., Kayumov, M.Y., Karushev, M.P., Novoselova, Y.V., Lukyanov, D.A., Alekseeva, E.V., and Levin, O.V., Polymeric metal salen-type complexes as catalysts for photoelectrocatalytic hydrogen peroxide production, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, no. 21, p. 3138.
37. Положенцева, Ю.А., Алексеева, Е.В., Карушев, М.П. Полупроводниковые свойства полимерных пленок на основе комплекса никеля с лигандом саленового типа. *ФТТ*. 2022. Т. 64. № 1. С. 64. [Polozhentseva, J.A., Alekseeva, E.V., and Karushev, M.P., Semiconductor properties of polymer films based on nickel complex with salen-type ligand, *Phys. Solid State*, 2022, vol. 64, no. 1, p. 62.]
38. Смирнова, Е.А., Чепурная, И.А. Зависимость электрической проводимости никель-саленовых полимеров от напряжения затвор-исток в электрохимическом транзисторе. *Письма ЖТФ*. 2022. Т. 48. № 1. С. 12. [Smirnova, E.A. and Chepurnaya, I.A., Gate-source voltage dependence of the electrical conductivity of nickel-salen polymers in the electrochemical transistor, *Tech. Phys. Lett.*, 2022, vol. 48, no. 1, p. 9.]
39. Izutsu, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 330 p.
40. Елисеева, С.Н., Бабкова, Т.А., Кондратьев, В.В. Массоперенос ионов и растворителя при протекании редокс-процессов в пленках поли-3,4-этилендиокситиофена. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 161. [Eliseeva, S.N., Babkova, T.A., and Kondratiev, V.V., Mass tranfer of ions and solvent at redox processes in poly-3,4-ethylenedioxythiophene films, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 152.]
41. Istakova, O.I., Konev, D.V., Goncharova, O.A., Antipov, A.E., Devillers, C.H., and Vorotyntsev M.A., Electrochemical quartz crystal microbalance study of magnesium porphine electropolymerization process, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 3191.
42. Schiavon, G., Sitran, S., and Zotti, G., A simple two-band electrode for in situ conductivity measurements of polyconjugated conducting polymers, *Synth. Met.,* 1989, vol. 32, p. 209.
43. Karlsson, C., Huang, H., Strømme, M., Gogoll, A., and Sjödin, M., Probing Polymer–Pendant Interactions in the Conducting Redox Polymer Poly(pyrrol-3-ylhydroquinone), *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 179, p. 336.
44. Salinas, G. and Frontana-Uribe, B.A., Analysis of Conjugated Polymers Conductivity by in situ Electrochemical-Conductance Method, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, p. 4105.
45. Sezer, E., Skompska, M., and Heınze, J., Voltammetric, EQCM, and in situ conductance studies of *p*- and *n*-dopable polymers based on ethylenedioxythiophene and bithiazole, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 4958.
46. Meana-Esteban, B., Sundfors, F., Espíndola, P., Kvarnström, C., Heinze, J., and Ivaska, A., Correlation between conductance and mass changes during p-doping of 2-methoxynaphthalene films, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 7988.
47. Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., and Tsumaki, T., Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 1933, vol. 503, p. 84.
48. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift für physik*, 1959, vol. 155, p. 206.
49. Heinze, J., Frontana-Uribe, B.A., and Ludwigs, S., Electrochemistry of Conducting Polymers–Persistent Models and New Concepts, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4724.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 674–685

УДК 544.65+544.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ[1]

© 2023 г. М. А. Ахмедов[a, b, *], Ш. Ш. Хидиров[c], С. И. Сулейманов[a, **]

[a]*Аналитический центр коллективного пользования, Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия*

[b]*ООО "ДАГЛИТИЙ", Махачкала, Россия*

[c]*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

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

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

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.
После доработки 15.03.2023 г.
Принята к публикации 04.05.2023 г.

В настоящей работе исследовано влияние концентраций диметилсульфона ($ДМСО_2$) на скорость анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода на платиновом электроде в кислой и щелочной средах. Квантово-химическим методом расчета на уровне теории PBE/def2-TZVP, показано, что в молекуле диметилсульфона энергетически более предпочтителен разрыв по C–S связи, чем по C–H, а сам процесс протекает по ион-радикальному механизму. Методами ЯМР- и КР-спектроскопии подтверждено, что конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфокислота и диметилдисульфон, в щелочной среде – только диметилдисульфон; конечными продуктами катодного восстановления $ДМСО_2$ являются диметилполисульфиды. На основе полученных экспериментальных результатов предложена схема электрокаталитического поведения диметилсульфона на платиновом электроде.

Ключевые слова: диметилсульфон, диметилдисульфон, диметилполисульфиды, кинетика, метансульфокислота, платина, электроокисление, электровосстановление, электролиз

DOI: 10.31857/S0424857023110038, **EDN:** NWHREX

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы привлекают большое внимание селективные и экологически безопасные методы функционализации различных органических соединений с использованием электрокаталитических процессов [1–3]. Недавние достижения показали, что связи углерод–углерод и углерод–гетероатом (C–S, C–N и др.) могут быть построены посредством электрохимической перекрестной дегидрогенизации [4–6]. С точки зрения экологической стратегии, использование электрокаталитических процессов в современном органическом синтезе является надежным подходом, позволяющим получать соединения, не доступные химическими методами, в условиях отсутствия токсичных окислителей или восстановителей [7, 8].

Особый интерес представляют также электродные процессы на платине (Pt), поскольку она является уникальным низкотемпературным электрокатализатором [9–11], обладающим анодной устойчивостью и коррозионной стойкостью к окислителям, а также возможностью избирательно и селективно поляризовать, окислять или восстанавливать функциональные группы молекулы органических соединений, оставляя совершенно неприкосновенной оставшуюся часть [12–14].

Ф. Шольцем [15] с использованием метода вольтамперометрии иммобилизованных микрочастиц (**VIMP**) была предложена схема диагностических критериев электрохимического окисления/восстановления сераорганических соединений, позволяющая анализировать обширную аналитическую информацию о труднорастворимых сераорганических веществах, содержащихся в асфальтобетонном покрытии. Метод основан на регистрации вольтамперометрического отклика твердого тела, механически прикрепленного к поверхности пористого инертного электрода (обычно графитового электрода, пропитанного парафином), в контакте с подходящим электролитом.

Объект исследования – диметилсульфон (**$ДМСО_2$**), благодаря своей высокой диэлектриче-

[1] По материалам XX Всероссийского Совещания "Электрохимия органических соединений" ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

ской проницаемости, электрохимической устойчивости (в неводной среде) – достаточно хорошо растворяет и почти ионизирует многие соли металлов [16, 17], поэтому широко используется в получении электролитов для различных систем электрохимических приложений [18–21].

В работах [22–24] при получении тиосульфонатов и ароматических сульфонов рассмотрен ряд методов электрохимического C–S-сочетания с использованием в качестве фоновых электролитов и редокс-катализаторов – галогенидов металлов и аммония.

Авторами [25] сообщается о селективном окислении диарилсульфидов и арилалкилсульфидов в соответствующие сульфоксиды и сульфоны в электрохимических условиях: при токах порядка 5 мА образуются сульфоксиды, а при 10–20 мА в MeOH основными продуктами являются сульфоны. В работе [26] отмечено, что в электродных процессах в неводной среде возможно участие самого содержащего серу деполяризатора.

Известно, что электроокисление диметилсульфона в щелочной среде приводит к образованию диметилдисульфона [27, 28], а в кислой среде – метансульфокислоты и диметилдисульфона [29–32]. Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфидов. Авторами [33] установлено, что $ДМСО_2$ на поверхности Pt-электрода образует более прочные адсорбционные связи, чем водород и кислородсодержащие частицы.

В данной работе исследована кинетика электроокисления диметилсульфона на платиновом (Pt) электроде в широкой области потенциалов, а также впервые приведены результаты квантовохимических расчетов для выявления вероятных путей анодного окисления и катодного восстановления диметилсульфона на Pt-электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реактивы без дополнительной очистки: диметилсульфон ($CH_3S(O)_2CH_3$) марки Sigma Aldrich, серная кислота (“ос. ч.”) и гидроксид натрия (“х. ч.”).

В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор серной кислоты (H_2SO_4) и гидроксида натрия (NaOH). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную – деионизованную воду.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделением анодного и катодного отделений керамической диафрагмой со стеклянным шлифом. Вольтамперометрические измерения проводили при температуре 20 ± 2°C с использованием автоматизированного потенциостата-гальваностата IPC-Pro MF (НТФ “Вольта”, Россия). Потенциалы измеряли относительно обратимого водородного электрода сравнения (о. в. э.) в 1.0 М растворе H_2SO_4. Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения с помощью электролитического мостика подводили к рабочему электроду через капилляр Луггина, заполненный рабочим раствором. Исследуемый раствор в ячейке продували инертным газом (аргон). В качестве рабочего электрода использовали поликристаллическую платину с геометрической площадью 0.016 $см^2$, а его истинная поверхность, определенная по методике [34], составила 0.02 $см^2$. Вспомогательным электродом служила также платина (Pt) в виде пластины.

При измерениях стационарных поляризационных кривых рабочий электрод выдерживали при каждом значении потенциала (в течение 15–60 мин) до тех пор, пока значение тока не переставало меняться.

Исследование кинетических закономерностей проводили путем анализа стационарных поляризационных кривых в координатах η–lg(j), по которым определяли значения тангенса наклона (b) и параметры коэффициентов из уравнения Тафеля (1)–(3):

$$\eta = a + b\lg | j_0 |, \quad (1)$$

$$a = -\frac{RT}{\alpha zF}\ln j_0, \quad (2)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha zF}, \quad (3)$$

где η – активационный барьер (перенапряжение), необходимый для протекания электрохимической реакции, определяется, по (4), как разность между электродным (E, В) и равновесным потенциалом (E_{eq}, В):

$$\eta = E - E_{eq}, \quad (4)$$

a – константа, определяемая природой электродного материала; j_0 – ток обмена (А/$м^2$ или мА/$см^2$); α – коэффициент переноса заряда для катодной (β – для анодной) реакции, характеризует долю энергии электрического поля ДЭС; z – количество электронов, участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль = = 26.8 А ч); R – универсальная газовая постоянная (8.315 Дж/(моль K); T – абсолютная температура, K.

Экстраполяцией прямолинейных участков поляризационных кривых при η = 0 определяли значения тока обмена j_0 [35]. Плотность тока обмена (j_0) в уравнении Батлера–Фольмера (5) ха-

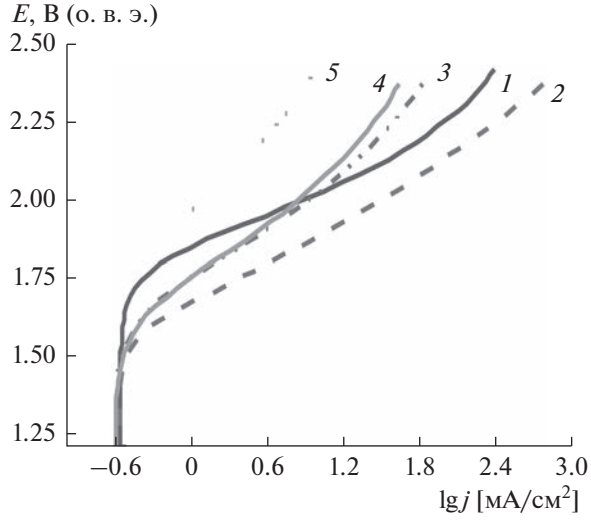


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы Pt-электрода в 0.1 М растворе H_2SO_4 (*1*) и в присутствии $ДМСО_2$, М: 0.1 (*2*); 0.2 (*3*); 0.4 (*4*); 0.8 (*5*), снятые в стационарном режиме.

рактеризует константу скорости электродной реакции при равновесном потенциале:

$$j = j_0\left[\exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right)\right]. \quad (5)$$

В случаях, когда катодное перенапряжение электрохимической реакции становится большим (6), чем анодное, то уравнение Батлера–Фольмера [36] по форме совпадает с уравнением Тафеля и принимает вид (7):

$$\eta_k \gg \frac{RT}{zF}, \quad (6)$$

$$\eta_k = -\frac{RT}{\alpha zF}\ln j_0 + \frac{RT}{\alpha zF}\ln j_k. \quad (7)$$

Препаративный электролиз осуществляли на платиновых электродах с геометрической поверхностью 0.25 $см^2$ в диафрагменном электролизере при контролируемой плотности тока с использованием выпрямителя постоянного тока TYPE:TR-9252 в течение 32 ч. Соответствующие значения плотности тока окисления/восстановления $ДМСО_2$ определяли по данным анодных/катодных кривых стационарных вольтамперограмм. Диафрагмой служила перфторированная катионитовая мембрана марки МФ-4СК (ООО "Пластомер"). Температура при стационарном электролизе поддерживалась в интервале 25–30°С.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния (**КР**), анализируемый образец помещали в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух с помощью вакуумного насоса, а затем, заполнив ампулу аргоном, ее запаивали. КР – спектры для образцов до и после электролиза снимали на приборе DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) с лазерным возбуждением (λ = 532 нм и мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения 50–3500 $см^{-1}$ с разрешением 3–5 $см^{-1}$, время интегрирования каждого скана 20 с.

3D-модели исследуемых молекулярных структур строили в программе ACD/Labs Freeware 2015. Затем проводили предварительную геометрическую оптимизацию методом функционала плотности (**DFT**) на уровне теории B97-3c [37] с помощью программы Orca 4.2.0 [38, 39]. Окончательные расчеты электронной структуры (с полной геометрической оптимизацией) и энергетических характеристик выполнялись упрощенным методом обобщенной градиентной аппроксимации (**PBE**) с поляризованным трехкратно расщепленным базисным набором волновых функций (**def2-TZVP**) с учетом спиновой мультиплетности радикальных молекулярных и атомных частиц, влияние водной среды учитывалось в расчетах с помощью модели поляризованного континуума (**CPCM**) [40–43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электроокисление диметилсульфона

При потенциале более 1.1 В (о. в. э.) на анодных вольтамперограммах Pt-электрода, снятых в стационарных условиях для фоновых 0.1 М растворов H_2SO_4 (рис. 1) и NaOH (рис. 2), и в присутствии различных концентраций $ДМСО_2$ наблюдается подъем тока, связанный с образованием и выделением кислорода (8) и (9) [33].

$$\text{В кислой среде: } 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}, \quad E \geq 1.2 \text{ В (о. в. э.)}, \quad (8)$$

$$\text{в щелочной среде: } 4HO^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4\bar{e}, \quad E \geq 0.4 \text{ В (о. в. э.)}. \quad (9)$$

На приведенных анодных вольтамперограммах (рис. 1) Pt-электрода, записанных в 0.1 М водных растворах H_2SO_4, видно, что если концентрация $ДМСО_2$ выше, чем 0.1 М, то перенапряжение выделения кислорода на Pt в 0.1 М растворе серной кислоты увеличивается. К аналогичному эффекту приводит наличие $ДМСО_2$ (при любой из исследуемых концентраций) и в 0.1 М растворе NaOH (рис. 2).

Наблюдаемое уменьшение токов на анодных кривых 3–5 (рис. 1) в присутствии различных концентраций $ДМСО_2$ связано подавлением реакции выделения кислорода (6), за исключением кривой *2*. Здесь в присутствии 0.1 М р-ра $ДМСО_2$ токи окисления кислородной реакции также проходят выше в сравнении с кривой *1* – фонового электролита в 0.1 М р-ре H_2SO_4. Это может быть связано либо с окислением молекулы диметилсульфона, либо с влиянием неоднородной поверхности

платинового электрода на увеличение плотности тока в присутствии добавок 0.1 М $ДМСО_2$.

Важно отметить, что поверхность Pt-электрода в водных растворах в области анодных потенциалов покрывается различными хемосорбированными кислородсодержащими частицами [44, 45].

По прямолинейным участкам анодных вольтамперограмм (рис. 1 и 2) в области потенциалов 1.7–2.1 В (о. в. э.) определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл. 1 и 2).

По данным табл. 1 и 2, линейный участок в интервале потенциалов 1.8–2.1 В (о. в. э.) характеризуется тем, что значение потенциала в разомкнутой цепи (коэффициента a) не зависит от концентрации диметилсульфона. Различие тангенса угла наклона (b) и тока обмена (j_0) в реакции выделения кислорода с увеличением концентраций $ДМСО_2$ в кислой и щелочной среде свидетельствует об отличии механизмов электроокисления диметилсульфона. Изменение коэффициентов переноса $\beta \le 0.5$ связано с тем, что электродная реакция не симметрична и протекает необратимо в анодном направлении.

Рассчитанные значения тока обмена (табл. 1) коррелируют с данными работ [46, 47]. В то же время следует отметить, что коэффициент переноса заряда и ток обмена для реакции выделения кислорода на платине зависит от многих факторов, включая тип платины, pH среды, состава и концентрацию электролита.

Из данных табл. 1 и 2 также видно, что диметилсульфон оказывает значительное влияние на скорость выделения кислорода в кислой и щелочной средах. Так, в щелочной среде с ростом концентрации $ДМСО_2$ скорость реакции анодного выделения заметно падает, тогда как в кислой среде наблюдается ее рост. Мы предполагаем, что данные изменения могут быть связаны с различием электрохимического окисления диметисульфона в кислой и щелочной средах.

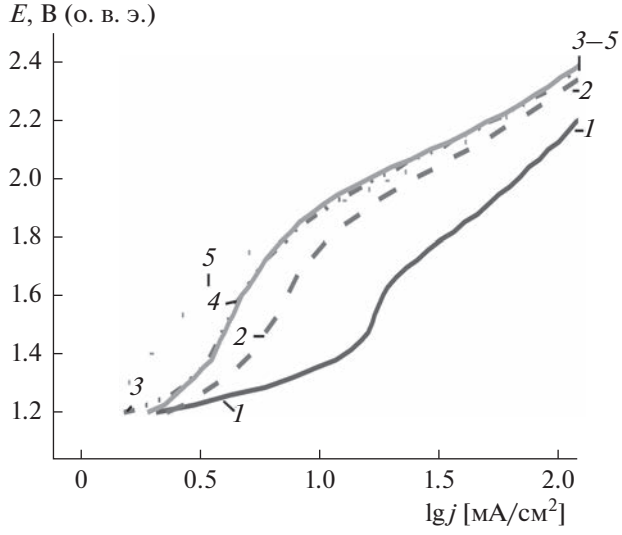


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы Pt-электрода в 0.1 М растворе NaOH (*1*) и в присутствии $ДМСО_2$, М: 0.1 (*2*); 0.2 (*3*); 0.4 (*4*); 0.8 (*5*), снятые в стационарном режиме.

Проведенный квантово-химический расчет упрощенным методом обобщенной градиентной

Таблица 1. Параметры коэффициентов a, b и β в уравнении Тафеля, определенные на Pt-электроде в интервале 1.8–2.1 В (о. в. э.), и токи обмена j_0 для кислородной реакции (6) в 0.1 М р-ре H_2SO_4 и в присутствии $ДМСО_2$

$C(ДМСО_2)$, М	a	b	R^2	j_0, мА/см^2	β
0	0.68 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.99	0.002	0.31
0.1	0.68 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.99	0.01	0.26
0.2	0.68 ± 0.03	0.27 ± 0.01	0.99	0.02	0.23
0.4	0.68 ± 0.03	0.31 ± 0.01	0.99	0.05	0.19
0.8	0.68 ± 0.03	0.38 ± 0.02	0.98	0.14	0.15

Таблица 2. Параметры коэффициентов a, b и β в уравнении Тафеля, определенные на Pt-электроде в интервале 1.8–2.1 В (о. в. э.), и токи обмена j_0 для кислородной реакции (7) в 0.1 М р-ре NaOH и в присутствии $ДМСО_2$

$C(ДМСО_2)$, М	a	b	R^2	j_0, мА/см^2	β
0	0.22 ± 0.02	0.76 ± 0.01	0.99	1.16	0.31
0.1	0.22 ± 0.02	0.75 ± 0.03	0.98	1.15	0.32
0.2	0.22 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.98	1.02	0.37
0.4	0.23 ± 0.03	0.56 ± 0.04	0.97	0.89	0.42
0.8	0.23 ± 0.03	0.45 ± 0.03	0.97	0.71	0.52

Таблица 3. Энергии разрыва связей в молекуле воды и диметилсульфона

№	A → B	Δ*E*, Eh	Δ*E*, кДж/моль
1	$2H_2O \rightarrow OH^- + H_3O^+$	0.119	313.301
2	$CH_3S(O)_2CH_3 \rightarrow CH_3SO_2\bullet + \bullet CH_3$	0.120	315.212
3	$CH_3S(O)_2CH_3 \rightarrow CH_3SO_2CH_2\bullet + \bullet H$	0.185	486.943

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса для возможных реакций рекомбинации частиц диметилсульфона

№	A → B	Δ*G*, Eh	Δ*G*, кДж/моль
1	$CH_3S\bullet(O)_2\bullet + \bullet OH \rightarrow CH_3{-}S(O)_2{-}OH$	–0.106	–278.915
2	$2CH_3S\bullet(O)_2\bullet \rightarrow CH_3{-}S(O)_2{-}S(O)_2{-}CH_3$	–0.021	–56.345
3	$2CH_3S(O)_2CH_2\bullet + \bullet S(O)_2CH_3\bullet \rightarrow CH_3S(O)_2CH_2S(O)_2CH_3$	–0.0596	–156.545
4	$2CH_3S(O)_2CH_2\bullet \rightarrow CH_3S(O)_2CH_2CH_2S(O)_2CH_3$	–0.103	–269.414

аппроксимации с поляризованным трехкратно расщепленным базисным набором волновых функций (**PBE/def2-TZVP**) показал, что в молекуле диметилсульфона энергетически более выгоден разрыв по C–S-связи (табл. 3), чем по C–H.

По данным работы [48], для разрыва связи HO–H в молекуле воды требуется примерно 118.8 ккал/моль (497.1 кДж/моль) в условиях вакуума. Рассчитанная энергия диссоциации молекулы воды, представленная в табл. 3, учитывает влияние среды растворителя – воды в рамках модели CPCM [43].

Из расчетных данных изменений энергии Гиббса (Δ*G*, кДж/моль) образования связей для возможных реакций рекомбинации частиц диметилсульфона, определенные также методом DFT (табл. 4), видно, что наиболее высокое значение Δ*G* проявляется в реакции взаимодействия метилсульфогрупп ($CH_3S\bullet(O)_2$) с OH-радикалами с образованием метансульфокислоты.

В случае, если бы был разрыв C–H-связи, то в молекуле диметилсульфона возможно образование производных 3 и 4 (табл. 4). Невысокое значение Δ*G* для диметилдисульфона ($CH_3{-}S(O)_2{-}S(O)_2{-}CH_3$) показывает, что данное вещество неустойчиво и может подвергаться дальнейшему превращениям.

Проведенный анализ конечных продуктов, полученных путем электролиза диметилсульфона в анодном отделении диафрагменного электролизера при плотности тока 0.01–0.03 А/см^2 В, методами ЯМР- (рис. 3) и КР-спектроскопии (рис. 4) подтвердил образование только производных 1 и 2 (табл. 4).

Спектр ^{1}H-ЯМР (500 MHz, ДМСО-d6) исходного $ДМСО_2$ имеет химические сдвиги (δ), м.д.: 3.34(^{1}H, CH-дуплет), 3.13 (^{1}H, CH_3-дуплет), 2.99 (^{5}H, CH_3-синглет). Спектр ^{1}H-ЯМР (500 MHz, ДМСО-d6) продукта электроокисления $ДМСО_2$ (рис. 3, спектр *2*) имеет следующие химические сдвиги (δ), м.д.: 3.33 (^{1}H, CH-синглет), 2.98 (^{5}H, CH_3-синглет). Спектр ^{1}H-ЯМР (500 MHz, ДМСО-d_6) второго продукта электроокисления $ДМСО_2$ (рис. 3, спектр *3*) имеет химический сдвиг (δ), м.д.: 2.38 (^{3}H, CH_3-синглет); 8.38 (^{1}H, OH-синглет). Полученные данные химических сдвигов позволяют судить об изменении структуры конечного продукта.

Необходимо отметить, что наличие возле протонов таких электроноакцепторных групп, как S–S и S–O, может приводить к разэкранированию самих протонов, т.е. оттягиванию электронной плотности от протонов и сдвигу их сигналов в более слабое поле (**δ**) [49]. На рис. 3 наблюдается различие ^{1}H хим. сдвигов на ЯМР-спектрах *1* и *2*, проявляющиеся как в слабом поле (изменение на 0.01 м.д.), так и в сильном поле (8.38 м.д.). По-видимому, это может быть связано с наличием дисульфоновой группы, которая содержит одновременно ядра электроноакцепторных ядер – кислорода (O) и электронодонорных – серы (S).

Таким образом, сравнительный анализ протонных ^{1}H-ЯМР-спектров (рис. 3) исходных и конечных продуктов после электролиза в 0.2 М $ДМСО_2$ в кислой среде показал, что различие ^{1}H-ЯМР-спектров *1* и *3* (изменение в слабом поле на 0.1 м.д.), обусловлено наличием $S(O)_2$ $S(O)_2$-группы, содержащей одновременно электроноакцепторные ядра кислорода (O) и электронодонорные ядра серы (S) и соответствующей молекулярной формуле диметилдисульфона.

Качественное отличие функциональных групп продуктов электроокисления диметилсульфона определено также на КР-спектрах (рис. 4) в области “отпечатков пальцев” (1600–100 см$^{-1}$).

Таким образом, на основе данных квантово-химического расчета предложено, что подъем то-

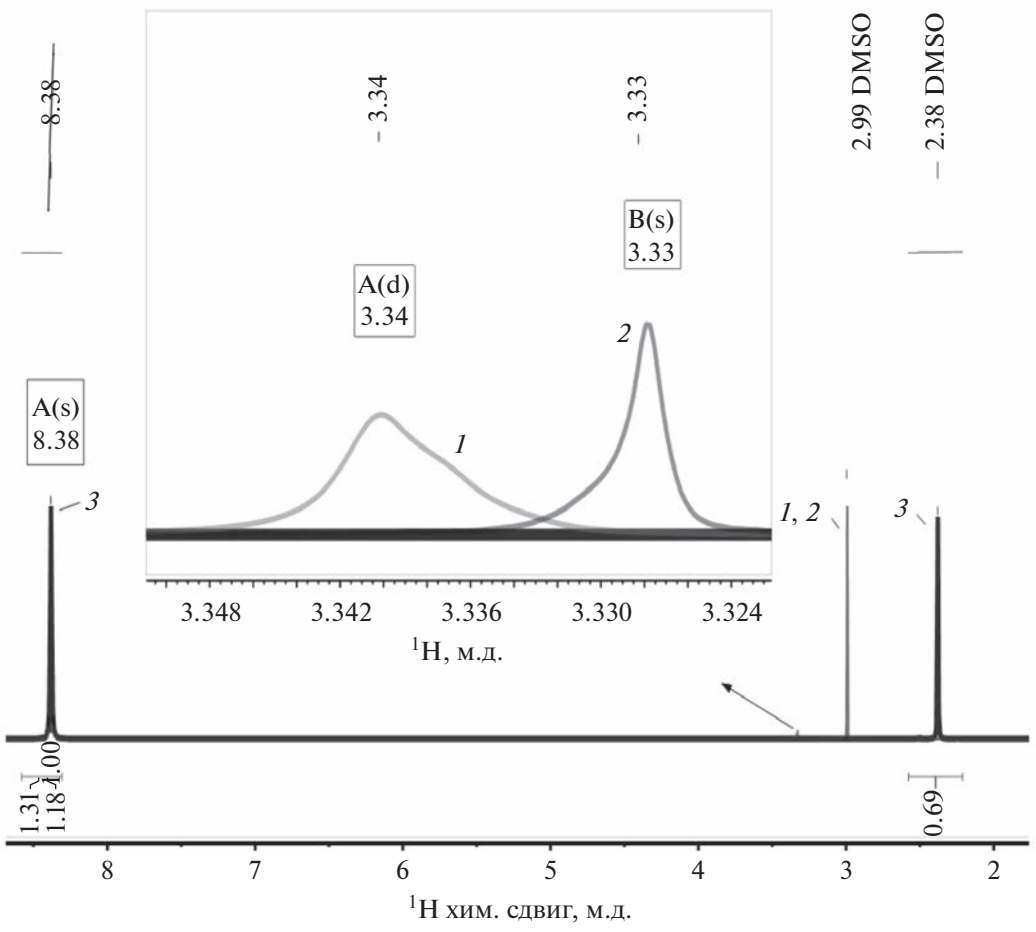


Рис. 3. ^{1}H-ЯМР-спектры $ДМСО_2$ (*1*) и продуктов его электроокисления: диметилдисульфон (*2*) и метансульфокислота (*3*) в присутствии растворителя ДМСО-d_6 = 2 : 1 объем, T = 22.8°C.

ка на кривой *2* (рис. 1) связан с электроокислением диметилсульфона в кислой среде при концентрации $C_{ДМСО_2} \le 0.1$ М и может осуществляться за счет разрыва C–S-связи, с последующим преимущественным образованием метансульфокислоты (10)–(13).

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-CH_3 \longrightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S^{\cdot}}} + CH_3^{\cdot}, \qquad (10)$$

$$Pt-OH \longrightarrow Pt^{\cdot} + HO^{\cdot}, \qquad (11)$$

$$Pt^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow Pt-CH_3, \qquad (12)$$

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S^{\cdot}}} + HO^{\cdot} \longrightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH. \qquad (13)$$

Падение тока на кривых *3*–*5* (рис. 1) можно быть связано с вытеснением OH-частиц и адсорбцией на платине большого количества молекул диметилсульфона. Образующиеся метилсульфо-

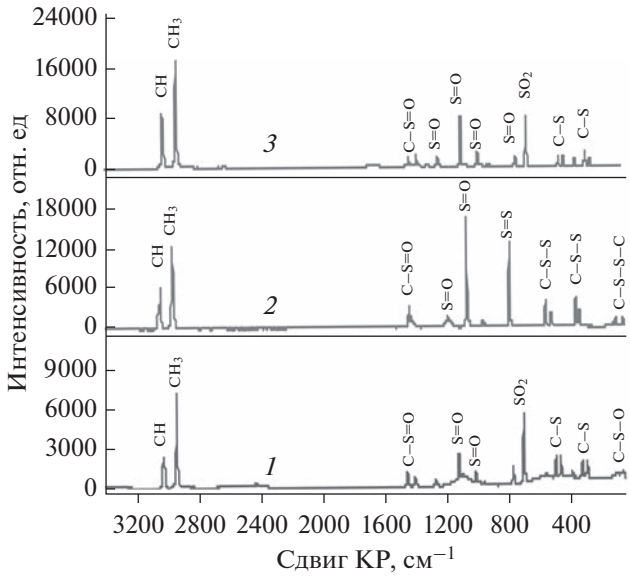


Рис. 4. КР-спектры $ДМСО_2$ (*1*) и конечных продуктов его электроокисления: диметилдисульфона (*2*) и метансульфокислоты (*3*).

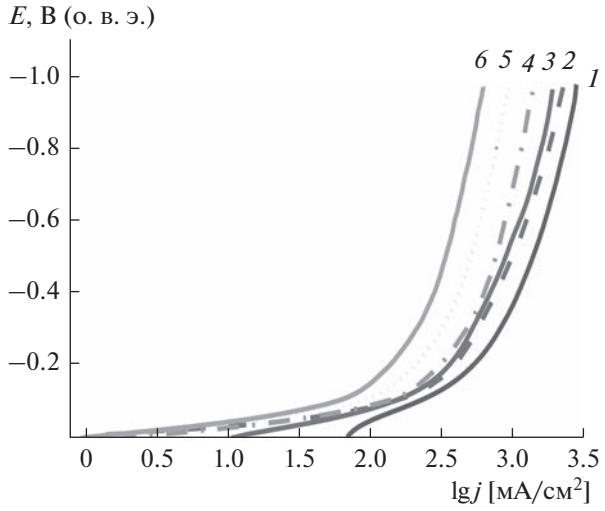


Рис. 5. Стационарные вольтамперограммы Pt-электрода в 1.0 М растворе H_2SO_4 (*1*) и с добавкой $ДМСО_2$, М: 0.001 (*2*); 0.01 (*3*); 0.05 (*4*) и 0.1 (*5*).

группы димеризутся по реакции (14) с образованием диметилдисульфона.

$$2H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot \longrightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-CH_3. \qquad (14)$$

Метильный радикал может быть окислен через одноэлектронный процесс, при котором один электрон переходит на атом кислорода или другого окислителя. Например, при реакции метильного радикала с молекулой кислорода (O_2) происходит образование радикала метилпероксидного ($CH_3OO^{\bullet}$). В этой реакции метильный радикал окисляется до степени окисления +1, а один из атомов кислорода в молекуле O_2 снижает свою степень окисления с 0 до −1/2. Такие одноэлектронные процессы играют важную роль в биохимических реакциях и в процессах сгорания топлива. Метилпероксидный радикал является весьма активным нестабильным соединением, при распаде которого образуются разнообразные продукты [50]. Одним из промежуточных продуктов окисления метильного радикала на платине может быть формальдегид. В то же время в качестве окислителей могут выступить и хемосорбированные на поверхности платины частицы кислорода, которые в области потенциалов 1.8 В (о. в. э) являются сильными окислителями [44, 45]. Для подтверждения или опровержения выдвинутых предположений необходимо дополнительно провести ЭПР-анализ.

В работах [51, 52] отмечено, что метильные радикалы достаточно легко окисляются уже в области относительно низких анодных потенциалов. В то же время разрыв и окисление C–S в молекуле $ДМСО_2$ в кислой среде может происходить при более высоких анодных потенциалах 1.8 В (о. в. э.).

В щелочной среде основным продуктом электроокисления диметилсульфона при плотности тока 0.01–0.02 А/см^2 вне зависимости от концентраций является диметилдисульфон. Мы предполагаем, что разрыв C–S в молекуле $ДМСО_2$ в 0.1 М растворе NaOH происходит также при более высоких анодных потенциалах 1.8 В (о. в. э.), где в отсутствие на поверхности платинового электрода OH-частиц и подавлении выделения кислорода, преимущественно протекает реакция димеризации метилсульфогрупп.

Электровосстановление диметилсульфона

Подъем катодного тока при потенциале более 0.1 В (о. в. э.) на вольтамперограммах Pt-электрода (рис. 5), полученных в стационарных условиях в 1.0 М растворе H_2SO_4 с добавкой концентраций $ДМСО_2$, соответствует реакции образования и выделения водорода (15).

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2. \qquad (15)$$

В области катодных потенциалов –(0.2–0.6) В, по линейным участкам кривых *1*–*6* (рис. 5) были определены коэффициенты в уравнении Тафеля (табл. 3).

Концентрация $ДМСО_2$ не оказывает влияния на изменение потенциала Pt-электрода разомкнутой цепи, тогда как уменьшение j_0 характеризует падение скорости реакции выделения водорода (табл. 5). Судя по всему, изменение значения коэффициента α может быть связано с катодным восстановлением $ДМСО_2$ на поверхности Pt-электрода. Полученные значения коэффициентов в уравнении Тафеля и тока обмена (табл. 5) удовлетворительно согласуются с литературными данными [53–55].

Для установления состава продуктов электровосстановления $ДМСО_2$ в катодном отделении диафрагменного электролизера проведен препаративный электролиз при плотности катодного тока 0.1 А/см^2. По окончании электролиза (после 16 ч) на поверхности Pt-катода выделено покрытие в виде черной пленки, подверженной окислению на воздухе.

Полученный продукт после электролиза был проанализирован методами ЯМР- и КР-спектроскопии.

ЯМР-анализ (рис. 6) проведен в присутствии растворителей – ДМСО-d_6 и $CDCl_3$. Спектр ^{1}H-ЯМР (500 MHz, ДМСО-d_6) исходного $ДМСО_2$ (рис. 6, спектр *1*) имеет химические сдвиги (δ), м.д.: 3.34 (^{1}H, CH_3-дуплет), 3.13 (^{3}H, CH_3S-дуплет), 2.99

Таблица 5. Параметры коэффициентов a, b и α в уравнении Тафеля, определенные на Pt-электроде в области катодных потенциалов –(0.2–0.6) В (о. в. э.) и токи обмена j_0 для реакции электровосстановления водорода в 1.0 М растворе H_2SO_4 и в присутствии $ДМСО_2$

$C(ДМСО_2)$, М	a	b	R^2	j_0, мА/см^2	α
0.000	0.68 ± 0.02	0.71 ± 0.01	0.99	0.11	0.04
0.001	0.68 ± 0.02	0.66 ± 0.01	0.99	0.09	0.04
0.010	0.68 ± 0.02	0.57 ± 0.01	0.99	0.06	0.03
0.050	0.68 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.97	0.03	0.03
0.100	0.68 ± 0.02	0.41 ± 0.03	0.97	0.02	0.02

(^{5}H, CH_3-синглет), 2.50 (^{6}H, CH_3-синглет). Спектр ^{1}H-ЯМР (500 MHz, $CDCl_3$) продукта электровосстановления $ДМСО_2$ (рис. 6, спектр *2*) имеет следующие химические сдвиги (δ), м.д.: 3.33 (^{1}H, CH-синглет), 2.99 (^{5}H, CH_3-синглет), 2.53 (^{6}H, CH_3-синглет), 2.25 (^{3}H, CH_3-синглет), 1.76 (^{1}H, CH-синглет). Значения химических сдвигов ядер протонов в сильном поле на ЯМР-спектрах (рис. 6) в анализируемом составе, по справочным данным, связано с наличием электронодонорных S–S групп [49].

Продукт электровосстановления $ДМСО_2$ также был исследован методом КР-спектроскопии. Характеристические полосы деформационных колебаний для S–S-связей, проявляются на КР-спектрах (рис. 7) в областях 693 и 119 см$^{-1}$.

На основании данных анализа было установлено, что электровосстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфида. Был предложен механизм реакций катодного восстановления по следующей схеме (16–18):

$$Pt-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-CH_3 + 4\bar{e} + 4H^+ \longrightarrow Pt-S-CH_3 + 2H_2O, \quad (16)$$

$$2Pt-S-CH_3 \rightarrow CH_3-S-S-CH_3 + 2Pt, \quad (17)$$

$$n CH_3-S-S-CH_3 + n\bar{e} \rightarrow \rightarrow n\left[CH_3-(S-S)_{n+2}-CH_3\right] + nC_2H_6. \quad (18)$$

На основании полученных экспериментальных данных предложена обобщенная схема (рис. 8)

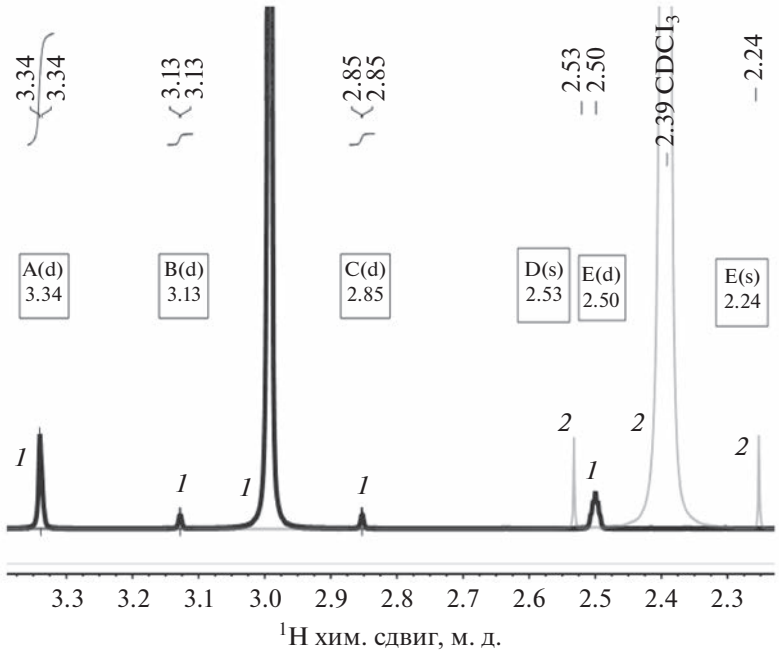


Рис. 6. ^{1}H-ЯМР-спектры $ДМСО_2$ (*1*) и продукта его электровосстановления (*2*), в присутствии растворителя ДМСО-d_6 и $CDCl_3$ = 1 : 1 объем, T = 22.8°C.

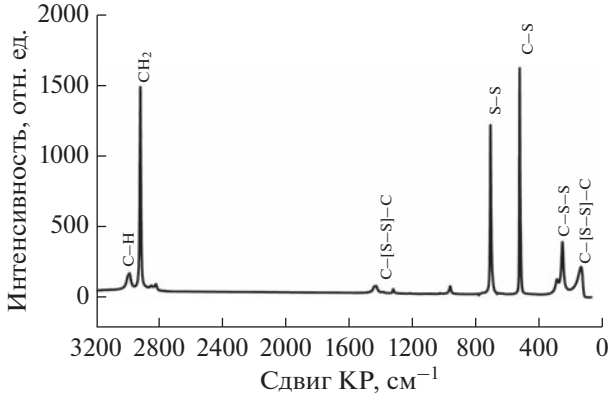


Рис. 7. КР-спектры продукта, выделенного на поверхности платинового катода после электролиза $ДМСО_2$ в 1.0 M H_2SO_4.

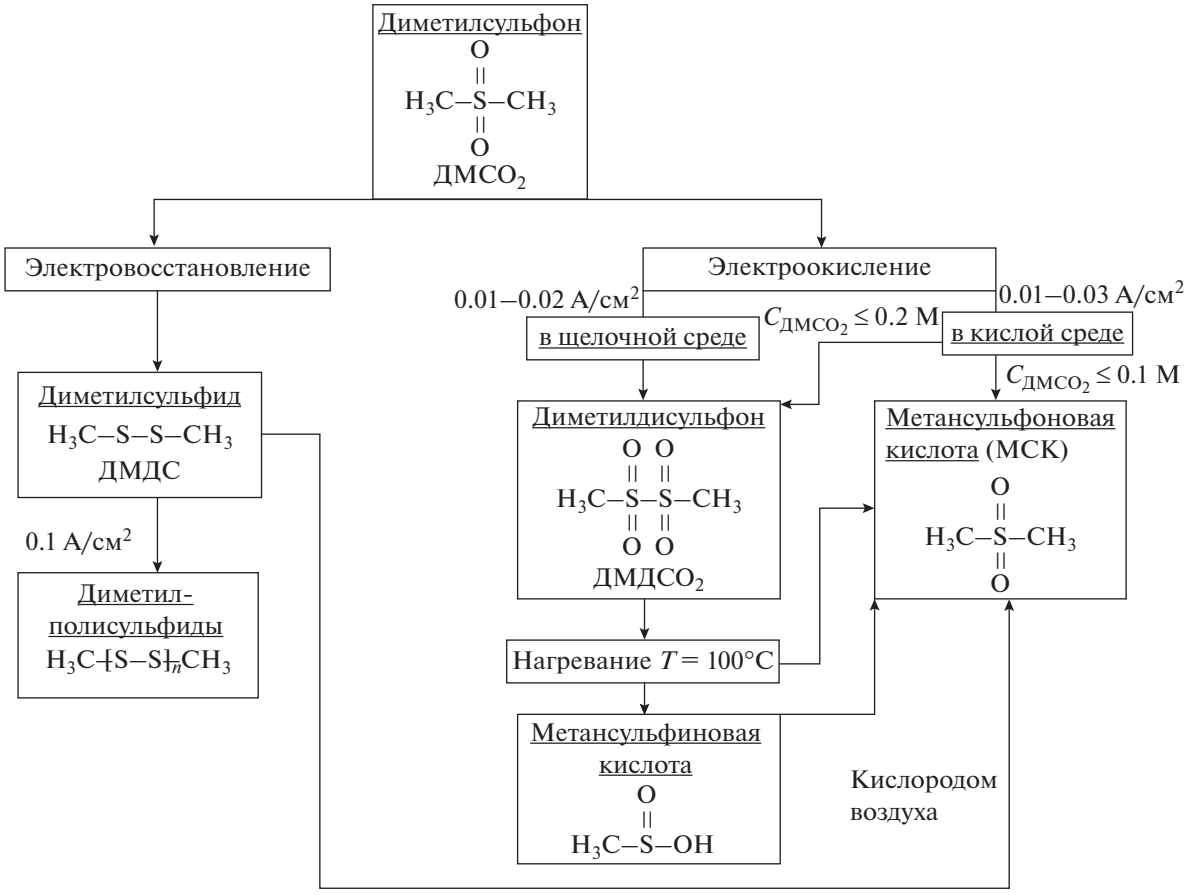


Рис. 8. Схема электрохимического поведения диметилсульфона на Pt-электроде.

электрохимического поведения диметилсульфона на Pt-электроде в кислой и щелочной средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных кинетических параметров определено, что с ростом концентрации диметилсульфона в кислой и щелочной средах снижается скорость реакции анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода на платиновом электроде. Проведенный квантовохимический расчет показал, что в молекуле диметилсульфона энергетически более выгоден разрыв по C–S-связи, чем по C–H. Предложено, что электроокисление и электровосстановление $ДМСО_2$ происходит по ион-радикальному механизму. Изменение коэффициентов переноса α и β для реакции выделения водорода и кислорода соответственно может быть связано с необратимостью процессов электровосстановления и электроокис-

ления диметисульфона на платиновом электроде. Методами ЯМР- и КР-спектроскопии подтверждено, что конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфокислота и диметилдисульфон, в щелочной среде – только диметилдисульфон; тогда как продуктом катодного восстановления $ДМСО_2$ является диметилполисульфид. Предложена схема электрохимического поведения диметилсульфона на платиновом электроде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук и при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям № 4470ГС1/72582 от 15.02.2022 (заявка С1-112576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budnikova, Y.H., Electrochemical insight into mechanisms and metallocyclic intermediates of C–H functionalization, *Chem. Record*, 2021, vol. 21, no. 9, p. 2148. https://doi.org/10.1002/tcr.202100009
2. Lyalin, B.V., Sigacheva, V.L., Kudinova, A.S., Neverov, S.V., Kokorekin, V.A., and Petrosyan, V.A., Electrooxidation is a promising approach to functionalization of pyrazole-type compounds, *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 16, p. 4749. https://doi.org/10.3390/molecules26164749
3. Акулов, А.А., Вараксин, М.В., Чарушин, В.Н., Чупахин, О.Н. Методология прямой функционализации связи $C(SP^2)$-H в альдиминах и родственных соединениях: современное состояние и перспективы. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 3. С. 374. [Akulov, A.A., Varaksin, M.V., Charushin, V.N., and Chupakhin, O.N., C(SP2)–H functionalization of aldimines and related compounds: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 3, p. 374.] https://doi.org/10.1070/RCR4978
4. Huang, B., Sun, Z., and Sun G., Recent progress in cathodic reduction-enabled organic electrosynthesis: Trends, challenges, and opportunities, *eScience*, 2022, vol. 2, no. 3, p. 243. https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.04.006
5. Yu, Y., Yuan, Y., Liu, H., He, M., Yang, M., Liu, P., Yu, B., Dong, X., and Lei, A., Electrochemical oxidative C–H/N–H cross-coupling for C–N bond formation with hydrogen evolution, *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, p. 1809. https://doi.org/10.1039/C8CC09899A
6. Ali, T., Wang, H., Iqbal, W., Bashir, T., Shah, R., and Hu, Y., Electro-Synthesis of Organic Compounds with Heterogeneous Catalysis, *Adv. Sci.,* 2022, vol. 9, no. 33, p. 2205077. https://doi.org/10.1002/advs.202205077
7. Novaes, L.F.T., Liu, J., Shen, Y., Lu, L., and Meinhardt, J.M., Electrocatalysis as an enabling technology for organic synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, p. 7941. https://doi.org/10.1039/D1CS00223F
8. Dey, A., Gunnoe, T.B., and Stamenkovic, V.R., Organic Electrosynthesis: When Is It Electrocatalysis, *ACS Catal.,* 2020, vol. 10, no. 21, p. 13156. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04559
9. Kuriganova, A.B., Lipkin, M.S., and Smirnova, N.V., Mechanism of the platinum nanoparticles formation under conditions of nonstationary electrolysis, *Mendeleev Commun.*, 2021, no. 2 (31), p. 224. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.026
10. Фаддеев, Н.А., Куриганова, А.Б., Леонтьев, И.Н. Смирнова, Н.В. Электрокаталитические свойства Rh/C- и Pt–Rh/C-катализаторов, полученных методом электрохимического диспергирования. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 508. [Faddeev, N.A., Kuriganova, A.B., Smirnova, N.V., and Leont'ev, I.N., Electrocatalytic Properties of Rh/C and Pt-Rh/C Catalysts Fabricated by the Method of Electrochemical Dispersion, *Russ. J. Electrochem.,* 2019, vol. 55, p. 346.] https://doi.org/10.1134/S042485701903006X
11. Куриганова, А.Б., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В. PtIr/C-катализаторы для твердополимерных топливных элементов, полученные методом электрохимического диспергирования. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 646. [Kuriganova, A.B., Smirnova, N.V., and Leont'ev, I.N., PtIr/C Catalysts Synthesized by Electrochemical Dispersion Method for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.,* 2018, vol. 54. p. 561.] https://doi.org/10.1134/S1023193518060113
12. Paperzh, K.O., Alekseenko, A.A., Volochaev, V.A., Pankov, I.V., Safronenko, O.A., and Guterman, V.E., Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2021, vol. 11, p. 593. https://doi.org/10.3762/BJNANO.12.49
13. Данилов, А.И., Молодкина, Е.Б., Полукаров, Ю.М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0.5 M H_2SO_4. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 667. [Danilov, A.I., Molodkina, E.B., and Polukarov, Yu.M., Surface and subsurface oxygen on platinum in a 0.5M H_2SO_4 solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 585.] https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000032007.83996.27
14. Бельмесов, А.А., Баранов, А.А., Левченко, А.В. Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе $Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_2$. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 570. [Belmesov, A.A., Baranov, A.A., Levchenko, A.V., Anodic Electrocatalysts for Fuel Cells Based on $Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_2$, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 493.] https://doi.org/10.1134/S1023193518060046
15. Da Silveira, G.D., Carvalho, L.M., Montoya, N., and Domenech-Carbo, A., Solid state electrochemical behavior of organosulfur compounds, *Electroanalyt. Chem.,* 2017, vol. 806, p.180. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.055

16. Jia, H., Xu, Y., Zou, L., Gao, P., Zhang, X., Taing, B., Matthews, B.E., Engelhard, M.H., Burton, S.D., Han, K.S., Zhong, L., Wang, Ch., and Xu, W., Sulfone-based electrolytes for high energy density lithium-ion batteries, *J. Power Sources,* 2022, vol. 527, p. 231171. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231171

17. Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш., Атаев, М.Б., Алиев, А.Р., Ахмедов, И.Р., Какагасанов, М.Г., Крамынин, С.П. Колебательные спектры системы $LINO_3$–$(CH_3)_2SO_2$. *ЖПС*. 2012. № 2 (79). С. 200. [Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., Ataev, M.B., Aliev, A.R., Ahmedov, I.R., Kakagasanov, M.G., and Kraminin, S.P., Vibrational spectra of an $LiNO_3$–$(CH_3)_2SO_2$ system, *JAS*, 2012, no. 2 (79), p. 184.] https://doi.org/10.1007/s10812-012-9581-7

18. Маркарян, Ш.А., Азнаурян, М.Г., Казоян, Е.А. Физико-химические свойства водных растворов диметил- и диэтилсульфонов. *Журн. физ. химии*. 2011. № 12 (85). С. 2291. [Markaryan, Sh.A., Aznauryan, M.G., and Kazoyan, E.A., Physicochemical properties of aqueous solutions of dimethyl- and diethylsulfones, *Russ. J. Phys. Chem.,* 2011, no. 12 (85), p. 2138.] https://doi.org/10.1134/S0036024411120211

19. Колосницын, В.С., Кострюкова, Н.В., Легостаева, М.В. Электропроводность и термические свойства гелевых полимерных электролитов на основе сульфонов. *Электрохим. энергетика*. 2004. № 2 (4). С. 90. [Kolosnitsyn, V.S., Kostryukova, N.V., and Legostaeva, M.V., Electrical conductivity and thermal properties of gel polymer electrolytes based on sulfones, *Electrochem. Energetics* (in Russian), 2004, no. 2 (4), p. 90.]

20. Kang, S., Jeon, B., Hong, S.-T., and Lee, H., A sulfone-based crystalline organic electrolyte for 5 V solid-state potassium batteries, *Chem. Engineering J.,* 2022, vol. 443, p. 136403. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136403

21. Wu, W., Bai, Y., Wang, X., and Wu, C., Sulfone-based high-voltage electrolytes for high energy density rechargeable lithium batteries: Progress and perspective, *Chinese Chem. Letters,* 2021, no. 4 (32), p. 1309. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.10.009

22. Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Ilovaisky, A.I., Kokorekin, V.A., and Nikishin, G.I., Ammonium iodide-mediated electrosynthesis of unsymmetrical thiosulfonates from arenesulfonohydrazides and thiols, *Mendeleev Commun.*, 2019, vol.29, p. 80. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.027

23. Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Pirgach, D.A., Demchuk, D.V., Syroeshkin, M.A., and Nikishin, G.I., Copper (I)-mediated synthesis of β-hydroxysulfones from styrenes and sulfonylhydrazides: an electrochemical mechanistic study, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 93476. https://doi.org/10.1039/C6RA19190H

24. Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Pirgach, D.A., Ilovaisky, A. I., Syroeshkin, M.A., Kapustina, N.I., and Nikishin, G.I., Electrosynthesis of vinyl sulfones from alkenes and sulfonyl hydrazides mediated by KI: An electrochemical mechanistic study, *Tetrahedron*, 2017, vol.73, p. 6871. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.047

25. Park, J.K. and Lee, S., Sulfoxide and Sulfone Synthesis via Electrochemical Oxidation of Sulfides, *J. Org. Chem*. 2021, no. 19 (86), p. 13790. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01657

26. Krtil, P., Kavan, L., Hoskovcová, I., and Kratochvilová, K., Anodic oxidation of dimethyl sulfoxide based electrolyte solutions: An in situ FTIR study, *J. Appl. Electrochem.,* 1996, vol. 26, p. 523. https://doi.org/10.1007/BF01021976

27. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш., Капарова, М.Ю. Электрохимическое окисление диметилсульфона в щелочной среде. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2018. № 8 (61). С. 32. [Akhmedov, M.A., Khidirov, Sh.Sh., and Koparova, M.Yu., Electrochemical oxidation of dimethyl sulfone in alkaline medium, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2018, vol. 61, no. 8, p. 32.] https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186108.5707

28. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Рабаданов, М.Х., Капарова, М.Ю. Способ получения диметилдисульфона. *Пат*. 2641302 (Россия). 2018. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, MA, Rabadanov, M.Kh., and Koparova, M.Y., Method of producing dimethyl disulfon, *Patent* 2641302 (Russia), 2018.] https://goo-gl.su/mHzIEP

29. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш., Капарова, М.Ю., Хибиев, Х.С. Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2016. № 12 (59). С. 100. [Akhmedov, M.A., Khidirov, Sh.Sh., Koparova, M.Y., and Khibiev, Kh.S., Electrochemical synthesis of methanesulfonic acid from aqueous solutions of dimethyl sulfone, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2016, no. 12 (59), p. 100.] https://doi.org/10.6060/tcct.20165912.5345

30. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 757. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Anodic processes at smooth platinum electrode in concentrated solution of methanesulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.,* 2019, vol. 55, p. 579.] https://doi.org/10.1134/S1023193519060028

31. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Рабаданов, М.Х. Способ получения метансульфокислоты. *Пат*. 2554880 (Россия). 2015. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, M.A., and Rabadanov, M.Kh., Method of producing methanesulfonic acid, *Patent* 2554880 (Russia), 2015.] https://goo-gl.su/L0WTTTz

32. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Хибиев, Х.С., Омарова, К.О. Способ получения метансульфокислоты. *Пат*. 2496772 (Россия). 2013. [Khidirov, Sh.Sh. Akhmedov, MA, Khibiev, Kh.S., and Omarova, K.O., Method of producing methanesulfonic acid, *Patent* 2496772 (Russia), 2013.] https://goo-gl.su/5WOgLhxS

33. Ахмедов, М.А. Хидиров, Ш.Ш., Ибрагимова, К.О. Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфоксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой среде. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 416. [Akhmedov, M.A., Ibragimova, K.O., and Khidirov, Sh.Sh., Comparative evaluation of dimethylsulfoxide and dimethylsulfone adsorption on a smooth platinum electrode in acidic, *Russ. J. Electrochem.,* 2020, vol. 56, p. 396.] https://doi.org/10.1134/S1023193520040023

34. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Electroanalyt. Chem.,* 1992, vol. 327, p. 353. https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-w

35. Шольц, Ф. *Электроаналитические методы. Теория и практика*. М.: Бином. ЛЗ, 2014. 326 с. [Scholz, F., *Electro-analytical methods. Guide to experiments and applications* (in Russian), Moscow: Binom LZ, 2014. p. 353.]

36. Будников, Г.К., Майстренко, В.Н., Вяселев, М.Р. *Основы современного электрохимического анализа*. М.: Мир, Бином. ЛЗ, 2003. 592 с. [Budnikov, G.K., Maistrenko, V.N., and Vyaselev, M.R. *Fundamentals of modern electrochemical analysis applications* (in Russian), Moscow: Mir, Binom. LZ, 2003. 592 p.]

37. Brandenburg, J. G., Bannwarth, C., Hansen, A., and Grimme, S., B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method, *J. Chem. Phys.,* 2018, no. 6(148), p. 064104. https://doi.org/10.1063/1.5012601

38. Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., and Riplinger, C., The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.,* 2020, vol. 152, p. 224108. https://doi.org/10.1063/5.0004608

39. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0, *WIREs Comput. Mol. Sci.,* 2022, p. e1606. https://doi.org/10.1002/wcms.1606

40. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.,* 1996, vol. 77, p.3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

41. Hellweg, A. and Rappoport, D., Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, vol. 17, p.1010. https://doi.org/10.1039/C4CP04286G

42. Weigend, F. and Ahlrichs, R., Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2005, vol. 7, p.3297. https://doi.org/10.1039/B508541A

43. Marenich, A.V., Cramer, C.J., and Truhlar, D.G., Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B,* 2009, vol. 113, p.6378. https://doi.org/10.1021/jp810292n

44. Van Spronsen, M.A., Frenken, J.W.M., and Groot, I.M.N., Observing the oxidation of platinum, *Nature Commun.*, 2017, vol. 8, p. 429. https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z

45. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфокислоты. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С.273. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh. Sh., Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on the Platinum Electrode in Solution of Methanesulfonic Acid, *Russ. J. Electrochem.,* 2022, vol. 58, p. 482.] https://doi.org/10.1134/S1023193522060039

46. Halseid, R., Bystroň, T., and Tunold, R., Oxygen reduction on platinum in aqueous sulphuric acid in the presence of ammonium, *Electrochim. Acta,* 2006, no. 13 (51), p. 2737. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.011

47. Wongbua-ngam, P., Veerasai, W., Wilairat, P., and Kheowan, O.-U., Model interpretation of electrochemical behavior of Pt/H2SO4 interface over both the hydrogen oxidation and oxide formation regions, *Intern. J. Hydrogen Energy,* 2019, no. 23 (44), p. 12108. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.076

48. Santosh, K.C. and Abolfath, R., Towards the ionizing radiation induced bond dissociation mechanism in oxygen, water, guanine and DNA fragmentation: a density functional theory simulation, *Sci. Rep.,* 2022, vol. 12, p.19853. https://doi.org/10.1038/s41598-022-23727-3

49. Пентин, Ю.А., Курамшина, Г.М. *Основы молекулярной спектроскопии*, М.: Мир, 2008. 398 с. [Pentin, Yu.A. and Kuramshina, G.M., *The fundamentals of molecular spectroscopy* (in Russian), Moscow: Mir, 2008. 398 p.]

50. Müller, J.F., Liu, Z., Nguyen, V., Stavrakou, T., Harvey, J. N., and Peeters, J., The reaction of methyl peroxy and hydroxyl radicals as a major source of atmospheric methanol, *Nature Commun.*, 2016, vol. 7, p. 13213. https://doi.org/10.1038/ncomms13213

51. Toffel, P. and Henglein, A., Polarogram of the free hydrogen atom and of some simple organic radicals, *Discuss. Faraday Soc.*, 1977, vol. 63, p. 124. https://doi.org/10.1039/DC9776300124

52. Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S., and Simbirtseva, G.V., Laser photoemission generation and electrochemical study of methyl radicals as secondary products of OH radicals capture by dimethyl sulfoxide molecules, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2119. https://doi.org/10.1007/s10008-011-1534-1

53. Bockris, J.O.M., Ammar, I.A., and Huq, A.K.M.S., The Mechanism of the hydrogen evolution reaction on platinum, silver and tungsten surfaces in acid solutions, *J. Phys. Chem.,* 1957, no. 7 (61), p. 879. https://doi.org/10.1021/j150553a008

54. Fang, Y.-H., Wei, G.-F., and Liu, Z.-P., Catalytic role of minority species and minority sites for electrochemical hydrogen evolution on metals: surface charging, coverage, and tafel kinetics, *Phys. Chem. C,* 2013, vol. 117, p. 7669. https://doi.org/10.1021/jp400608p

55. Rheinländer, P.J., Herranz, J., Durst, J., and Gasteiger, H.A., Kinetics of the hydrogen oxidation/evolution reaction on polycrystalline platinum in alkaline electrolyte reaction order with respect to hydrogen pressure, *Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p. F1448. https://doi.org/10.1149/2.0501414jes

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 686–706

УДК 541.6+544.1

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Pd–Cu И Pd–Au БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ) И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ[1]

© 2023 г. Р. Р. Фазлеева[a], *, Г. Р. Насретдинова[a], В. Г. Евтюгин[b], А. Т. Губайдуллин[a], В. В. Янилкин[a], **

[a] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия*

[b] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр "Аналитическая микроскопия", ул. Кремлевская, 18, Казань, 420018 Россия*

**e-mail: rezeda.fazleeva@iopc.ru*

***e-mail: yanilkin@iopc.ru*

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.
После доработки 07.02.2023 г.
Принята к публикации 20.03.2023 г.

Исследовано получение Pd–Cu и Pd–Au биметаллических наночастиц (**НЧ**) в разделенной ячейке метилвиологен ($\mathbf{MV^{2+}}$)-медиаторным электрохимическим восстановлением эквимольных количеств Cu(II), Pd(II) и Au(I) в присутствии поли(N-винилпирролидона) (**ПВП**) и наноцеллюлозы (**НЦ**) при контролируемом потенциале генерирования катион-радикала $MV^{\bullet +}$ в водной среде при комнатной температуре. Электросинтезы осуществляли последовательным или совместным восстановлением ионов металлов при пропускании теоретического количества электричества. При введении ионов Pd(II) к НЧ-Cu, а также и при введении ионов Au(I) к НЧ-Pd, в системах наблюдается процесс гальванического замещения, а именно окисление Cu^0 ионами Pd(II) и Pd^0 ионами Au(I). Результатом полного восстановления являются диспергированные в объеме раствора нанокомпозиты преимущественно сферических НЧ-М, стабилизированных ПВП на поверхности НЦ. При последовательном получении НЧ-Cu и НЧ-Pd нанокомпозит представляет собой нанорозы оксида Cu_2O, покрытые мелкими НЧ-Pd. Нанокомпозиты НЧ Pd с Cu_2O или Au преимущественно представляют собой сферические частицы с размером от 4 до 50 нм в зависимости от способа получения. Данные порошковой рентгеновской дифракции (**ПРД**) нанокомпозитов подтверждают образование смеси НЧ-Pd с крупными кристаллитами Au, а также окисление НЧ-Cu до куприта Cu_2O. Размеры кристаллитов металлов и оксида меди варьируются в диапазоне от 0.8 до 24 нм. В тестовой реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде все нанокомпозиты проявили возрастающую во времени каталитическую активность. При введении Cu к Pd каталитическая активность сохраняется, в то время как введение Au к Pd снижает ее на порядок.

Ключевые слова: электросинтез, наночастицы металлов, биметалл, нанокомпозит, медиатор, метилвиологен, поливинилпирролидон, наноцеллюлоза, катализ

DOI: 10.31857/S0424857023110063, **EDN:** NWLTDT

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы металлов (**НЧ-М**) являются одними из наиболее перспективных катализаторов для практического промышленного применения [1–7]. За счет высокоразвитой поверхности и размерного эффекта НЧ-М по своим каталитическим свойствам приближаются к свойствам гомогенных катализаторов. При этом подобные нанокатализаторы обладают также рядом преимуществ перед гомогенными катализаторами: они менее токсичны, более безопасны при хранении и использовании, стабильны в широком интервале температур и давлений, а также регенерируемы [8]. Использование таких катализаторов позволяет задействовать весь объем раствора в качестве зоны каталитической реакции, что дает возможность избежать диффузионных ограничений в скорости реакции, присущих гетерогенным катализаторам. С этой целью в настоящий момент уделяется особый интерес к развитию методов и технологий получения высокоэффективных псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.

[1] По материалам XX Всероссийского Совещания "Электрохимия органических соединений" ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

Наряду с монометаллическими НЧ, не меньший интерес с точки зрения катализа вызывают би- и полиметаллические НЧ, которые широко применяются в различных реакциях гидрирования [9–11], сочетания (реакции Сузуки–Мияура, Хека) [12–16], генерирования водорода [17, 18], кислородного окисления CO [19], селективного окисления или восстановления органических веществ [16, 20–22], а также в процессах преобразования энергии [23]. Каталитические свойства би- и полиметаллических нанокатализаторов зависят как от их морфологии, так и от их состава, поэтому введение к металлу второго может позволить модифицировать каталитические свойства получаемых катализаторов: придать нанокатализатору бифункциональность или получить синергетический эффект двух каталитически активных металлов.

Существенным положительным моментом применения псевдогомогенных моно- или би(поли)металлических нанокатализаторов также является возможность иммобилизации каталитически активных НЧ-М на поверхности более крупных частиц носителя [24–38]. Введение подобных нанокомпозитов облегчает выделение нанокатализатора из зоны проведения каталитической реакции путем фильтрации, центрифугирования или притяжения к магниту в случае магнитно-активных носителей, что в свою очередь является еще одним преимуществом псевдогомогенных катализаторов перед другими.

Особый интерес в качестве носителя представляет наноцеллюлоза (**НЦ**). НЦ является коллоидно стабильным, биоразлагаемым, нетоксичным, а также легким в получении наноматериалом, добываемым из самого распространенного природного полимера на Земле – целлюлозы [39–54]. Поэтому в настоящее время нанокомпозиты НЧ-М и наноцеллюлозы очень привлекательны как с точки зрения их применения в катализе в “зеленой” химии [39–49], так и в медицине [50, 51] и сенсорных устройствах [52–54].

В данной работе мы сообщаем об эффективном метилвиологен-медиаторном электросинтезе Pd–Cu и Pd–Au биметаллических НЧ, стабилизированных полимером поли(N-винилпирролидоном) (**ПВП**) на поверхности НЦ ($d = 57 \pm 36$ нм), проявляющих каталитическую активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (**ЦВА**), микроэлектролиза, препаративного электролиза, динамического светорассеяния (**ДСР**), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (**СЭМ** и **ПЭМ**), УФ-видимой (**UV-VIS**) спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции (**ПРД**).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата ES8 (без IR-компенсации) (Elins, Россия) в атмосфере аргона (99.9999%). Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (**СУ**) дисковый электрод ($d = 2$ мм), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод – Pt-проволока. Потенциалы измерены относительно водного насыщенного каломельного электрода (**нас. к. э.**), связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал – 0.41 В относительно $E_0^{'}$ (Fc^+/Fc). Температура 295 K, $v = 100$ мВ/с. В качестве начального потенциала выбирали стационарный потенциал.

Препаративные электролизы проводили в трехэлектродной диафрагменной (диафрагма – пористое стекло) стеклянной ячейке в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон, 99.9999%) при комнатной температуре ($T = 295$ K) с помощью потенциостата P-30S (Elins, Россия). В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Катод – СУ-пластина ($S = 6.0$ см^2), электрод сравнения – нас. к. э, соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом, анод – Pt-проволока ($d = 0.4$ см). В анодное пространство разделенной ячейки помещали водные растворы ($V = 5$ мл) фонового электролита. Фоновый электролит – 0.1 M NaCl. Ионы Pd(II), Cu(II) и Au(I) вводили в виде хлоридов соответствующих металлов.

Получение НЧ Pd, Cu или Au. Для электролизов готовили растворы объемом 20 мл. Состав растворов: 12.5 мг MV^{2+} (2 мМ), 166.5 мг ПВП (75 мМ), 75.6 мг НЦ (0.7 мМ), 117 мг NaCl (0.1 M) и соль соответствующего металла 5.3 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ), 5.1 мг $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (1.5 мМ) или 7.0 мг AuCl (1.5 мМ). Количество пропущенного электричества: $Q = 2$ F (5.79 Кл) в расчете на восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 1$ F (2.89 Кл) в расчете на восстановление ионов Au(I).

Получение НЧ Pd + Cu, Pd + Au, Cu + Pd или Au + Pd. К полученным после электролизов растворам Pd@ПВП/НЦ, Cu@ПВП/НЦ или Au@ПВП/НЦ (10 мл) вводили в зависимости от целевого биметалла 3.5 мг AuCl (1.5 мМ), 2.6 мг $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (1.5 мМ) или 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ) и проводили последующее восстановление Au(I), Cu(II) или Pd(II). Количество пропущенного электричества: $Q = 4$ F (5.79 Кл) в расчете на восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 3$ F (4.34 Кл) в расчете на восстановление ионов Pd(II) и Au(I).

Получение НЧ Pd–Cu или Pd–Au при совместном восстановлении солей металлов. Для электролизов готовили растворы объемом 10 мл. Состав растворов: 6.3 мг MV^{2+} (2 мМ), 83.3 мг ПВП (75 мМ), 37.8 мг НЦ (0.7 мМ), 58.5 мг NaCl (0.1 M), 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ), 2.6 мг $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (1.5 мМ) и/или 3.5 мг AuCl (1.5 мМ). Количество пропущенного

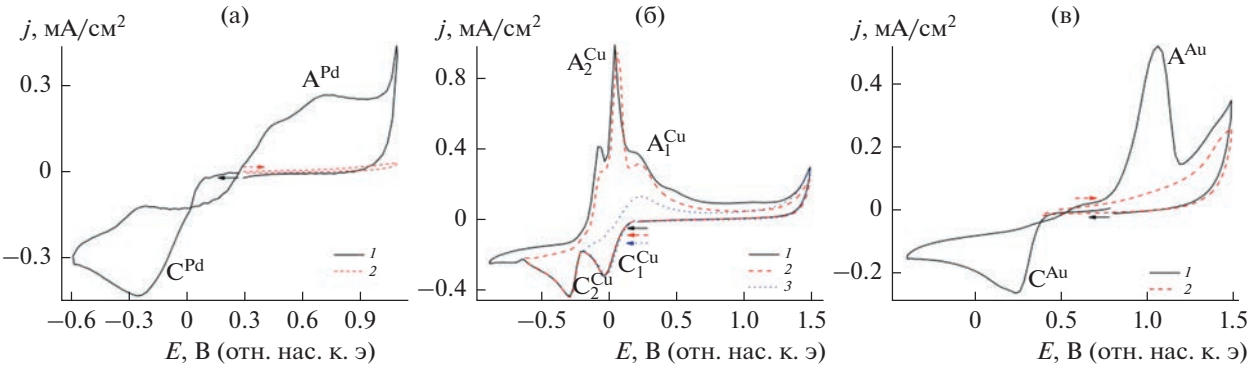


Рис. 1. ЦВА 1.5 мМ $PdCl_2$. а : *1* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Pd(II), *2* – запись со стационарного потенциала анодной области системы, 1.5 мМ $CuCl_2{\cdot}2H_2O$; б : *1* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом через 0.26 В после пика восстановления Cu(I) до Cu(0), *2* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(I) до Cu(0), *3* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(II) до Cu(I) и 1.5 мМ AuCl; в: *1* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Au(I), *2* – запись со стационарного потенциала анодной области системы в среде H_2O/0.1 M NaCl. v = 100 мВ/с.

электричества: $Q = 4$ F (5.79 Кл) в расчете на восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 3$ F (4.34 Кл) в расчете на восстановление ионов Pd(II) и Au(I).

После окончания электролиза полученные растворы были изучены методами ЦВА, ДСР, СЭМ, ПЭМ, UV-VIS, ПРД и протестированы на наличие каталитической активности.

Для исследования полученных в ходе электролиза наночастиц серебра методами СЭМ, ПЭМ, и ПРД их осаждали центрифугированием (14 500 об./мин, 3 ч), один раз промывали водой и два раза этанолом. Промывка заключалась в диспергировании соникацией в растворитель и последующем осаждении центрифугированием (14 500 об./мин, 3 ч (вода) и 1 ч (этанол)). Полученный осадок методом соникации диспергировали в этанол.

В случае **СЭМ** (прибор – Merlin (Carl Zeiss, Германия)) полученный этанольный раствор наносили на поверхность титановой фольги, предварительно очищенной ультразвуковой обработкой в воде и этаноле. Затем образец высушивали при комнатной температуре. Для **ПЭМ** (прибор – Hitachi HT 7700 Exalens (Япония)) 5 микролитров раствора помещали на 3 мм медную сеточку, покрытую подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, Lacey Formvar) и высушивали при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа. В случае **ПРД** (прибор – Bruker D8 Advance (Германия)) раствор наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ 3°–90°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.5–1.0 с. Детальное описание электронно-микроскопического анализа и исследования методом ПРД приведено в [16].

Гидродинамический диаметр частиц в растворе измеряли **методом ДСР**. Измерения были выполнены с использованием Malvern Instrument Zetasizer Nano (Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

Спектры UV-VIS области регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 25 (США).

Каталитическое восстановление *n*-нитрофенола боргидридом натрия в присутствии нанокомпозитов биметаллов Pd с Cu или Pd с Au с ПВП и НЦ. В кварцевой кювете ($l = 0.5$ см) к 1.5 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ *n*-нитрофенола и 5 мМ $NaBH_4$, добавляли 2 мкл дисперсии полученных при электролизах нанокомпозитов. Реакцию контролировали по изменению во времени оптической плотности *n*-нитрофенола при 400 нм при 295 K.

Коммерческие соли $CuCl_2{\cdot}2H_2O$, $PdCl_2$, NaCl, $MV^{2+}{\cdot}2Cl^-$, $NaBH_4$ (“Acros Organics”), AuCl, *n*-нитрофенол, ПВП (40000 D) (“Alfa Aesar”), НЦ (“Cellulose Lab”, d = 20–60 нм) использовали без дополнительной очистки. Воду использовали бидистиллированную, этанол (ректификованный, ГОСТ 5962-2013).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для доказательства протекания медиаторного процесса и подбора условий будущих электролизов первоначально все системы были изучены методом ЦВА. На ЦВА солей металлов видно, что Pd(II) и Au(I) восстанавливаются одноступенчато с образованием металлов(0), а Cu(II) восстанавливается двуступенчато с последовательным образованием Cu(I) и Cu(0) (рис. 1, табл. 1). При этом генерируемые металлы(0) осаждаются на электроде

Таблица 1. Потенциалы (отн. нас. к. э.) и плотности токов пиков восстановления (E_C и j_C), сопряженных с ними пиков реокисления (E_A) $PdCl_2$ (1.5 мМ), $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (1.5 мМ), AuCl (1.5 мМ) и MV^{2+} (2 мМ) на СУ-электроде в среде H_2O/0.1 M NaCl. v = 100 мВ/с

Субстрат	E_C^{Pd}, В	j_C^{Pd}, мА/см^2	E_A^{Pd}, В	E_C^{Cu}, В	j_C^{Cu}, мА/см^2	E_A^{Cu}, В	E_C^{Au}, В	j_C^{Au}, мА/см^2	E_A^{Au}, В	E_C^{MV2+}, В	E_A^{MV2+}, В	Рисунок
$PdCl_2$	–0.25	–0.38	+0.66									1а
$CuCl_2{\cdot}2H_2O$				–0.03 –0.30	–0.31	+0.24 0.04						1б
AuCl							0.25	–0.24	1.06			1в
MV^{2+} + $PdCl_2$	–0.15	–0.49	0.58							–0.70 –1.03	–0.66 –0.89	3а
MV^{2+} + $CuCl_2{\cdot}2H_2O$				–0.06 –0.24	–0.23	0.40 0.01 –0.10				–0.72 –1.04	–0.65 –0.90	3б
MV^{2+} + AuCl							0.46	–0.25	1.03	–0.72 –1.05	–0.65 –0.90	3в
MV^{2+} + $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ + $PdCl_2$	–0.19	–1.29	0.44 0.27	–0.19	–1.29	0.44 0.27				–0.72 –1.04	–0.64 –0.87	6а
MV^{2+} + AuCl + $PdCl_2$	–0.05		0.82				0.25	–0.42	1.26	–0.71 –1.02	–0.65 –0.88	6б

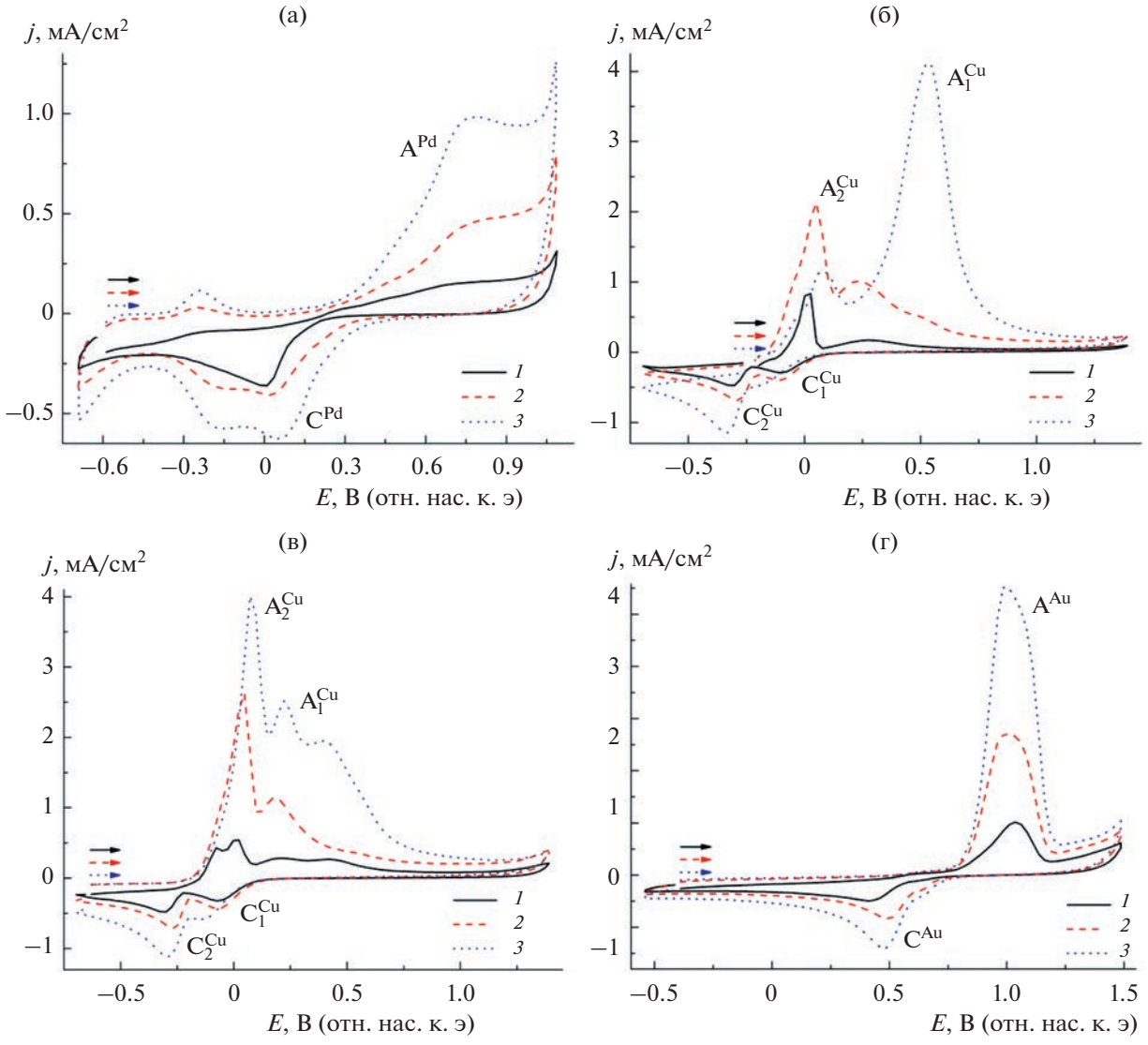


Рис. 2. ЦВА систем 1.5 мМ $PdCl_2$ (а), 1.5 мМ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (б, в) и 1.5 мМ AuCl (г) в среде H_2O/0.1 М NaCl после микроэлектролизов при $E = -0.63$ В (а), $E = -0.21$ В (б), $E = -0.64$ В (в) и $E = -0.40$ В (г) в течение, с: 5 (*1*), 60 (*2*) и 180 (*3*). $v = 100$ мВ/с.

и окисляются при потенциалах E_A(Pd) = 0.66 В, E_A(Cu) = –0.10–0.50 В, E_A(Au) = 1.06 В отн. нас. к. э. (табл. 1). С увеличением времени выдерживания электрода при потенциалах восстановления ионов металлов (микроэлектролиз) количество осажденного металла закономерно возрастает (рис. 2, табл. 2). В случае ионов меди электрод выдерживали при двух потенциалах восстановления Cu(II) до Cu(I) ($E = -0.21$ В) и Cu(I) до Cu(0) ($E = -0.64$ В), где в зависимости от потенциала восстановления наблюдался рост пика окисления, сопряженного с соответствующим пиком восстановления (рис. 2б, 2в).

На ЦВА двухкомпонентных систем (MV^{2+} + + $PdCl_2$), (MV^{2+} + $CuCl_2$) и (MV^{2+} + AuCl) присутствуют пики восстановления и реокисления MV^{2+} и ионов металлов (рис. 3). При проведении микроэлектролизов при потенциалах восстановления Pd(II) (рис. 4а), Cu(II) (рис. 4б), Cu(I) (рис. 4в) и Au(I) (рис. 4г) (табл. 2) количество осажденного металла увеличивается с увеличением времени выдерживания так же, как и в отсутствие MV^{2+}. При аналогичном выдерживании при потенциале генерирования $MV^{\bullet +}$ во всех системах осаждается значительно меньше металла и его количество не возрастает с увеличением времени электролиза (рис. 5, табл. 2). Это свидетельствует об эффективном медиаторном восстановлении ионов металлов в объеме раствора (схема 1) [6, 45, 46, 55].

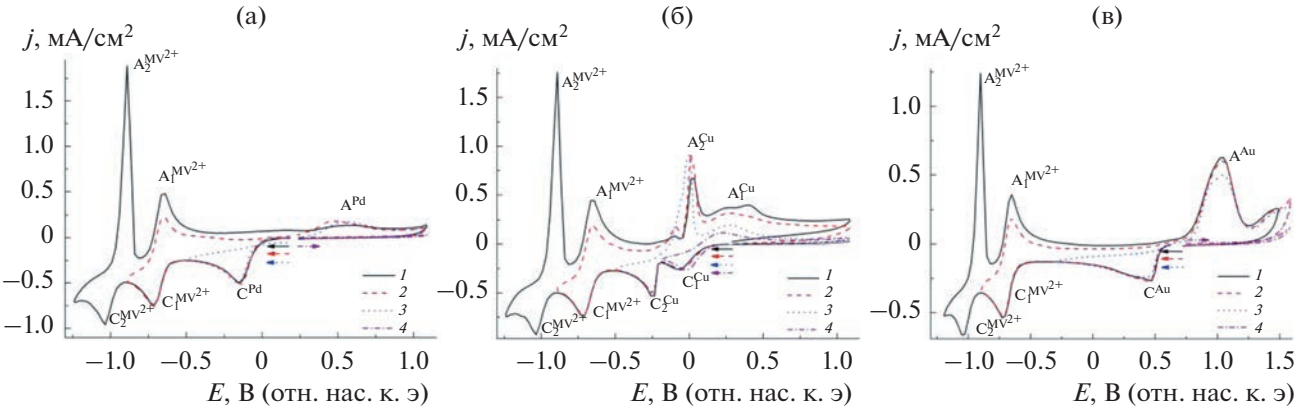


Рис. 3. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$. а: *1* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после второго пика восстановления MV^{2+}, *2* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после первого пика восстановления MV^{2+}, *3* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Pd(II), *4* – запись со стационарного потенциала анодной области системы, 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; б: *1* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после второго пика восстановления MV^{2+}, *2* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после первого пика восстановления MV^{2+}, *3* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(I) до Cu(0), *4* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(II) до Cu(I) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ AuCl; в: *1* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после второго пика восстановления MV^{2+}, *2* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после первого пика восстановления MV^{2+}, *3* – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Au(I), *4* – запись со стационарного потенциала анодной области системы в среде H_2O/0.1 М. v = 100 мВ/с.

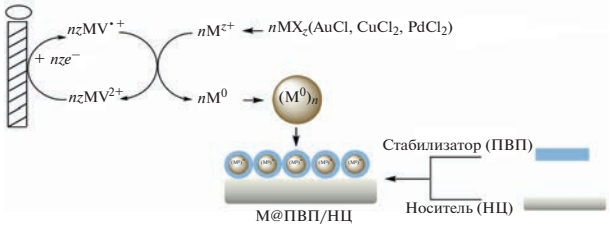


Схема 1. Метилвиологен-медиаторный электросинтез НЧ-М.

На ЦВА трехкомпонентных систем в случае (MV^{2+} + $PdCl_2$ + $CuCl_2$) восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) регистрируется при одном потенциале E = –0.19В, при этом окисление металлов наблюдается также при одном потенциале (рис. 6а, табл. 1). Таким образом, потенциал восстановления меди сдвигается в сторону более положительных потенциалов. В случае системы (MV^{2+} + $PdCl_2$ + AuCl) также наблюдается смещение потенциала восстановления Pd(II) в положительную область (рис. 6б, табл. 1). Аналогично двухкомпонентным системам с увеличением времени выдерживания электрода при потенциале восстановления ионов металлов пики окисления осажденных металлов(0) возрастают (рис. 7, табл. 2), а при микроэлектролизе при потенциале восстановления медиатора эти пики практически отсутствуют вследствие процесса медиаторного восстановления (рис. 8, табл. 2). Дополнительное введение стабилизатора ПВП (75 мМ) и наноцеллюлозы (НЦ, 0.7 мМ) к трехкомпонентным системам на характеристики ЦВА не влияет.

Таким образом, результаты ЦВА исследований приводят к следующим выводам. Ионы Cu(II) в системе MV^{2+} + $PdCl_2$ + $CuCl_2$ намного легче восстанавливаются на поверхности Pd(0), а Pd(II) в системе MV^{2+} + $PdCl_2$ + AuCl на поверхности Au(0), чем на СУ-электроде, за счет выигрыша энергии вследствие образования связей Cu–Pd и Pd–Au. В связи с этим соответственно и наблюдаются сдвиги потенциалов восстановления Cu(II) в системе MV^{2+} + $PdCl_2$ + $CuCl_2$ и Pd(II) в системе MV^{2+} + + $PdCl_2$ + AuCl. При этом осажденные Cu(0) в системе с палладием и Pd(0) в системе с золотом окисляются труднее, в области потенциалов, более близких к потенциалам окисления Pd(0) и Au(0)

Таблица 2. Условия микроэлектролизов при потенциалах восстановления $PdCl_2$ (1.5 мМ), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1.5 мМ), AuCl (1.5 мМ) и MV^{2+} (2 мМ) на СУ-электроде в среде H_2O/0.1 M NaCl. v = 100 мВ/с

Система	Восстанавливаемый субстрат	Потенциал микроэлектролиза, В	Рисунок
$PdCl_2$	Pd(II)	–0.63	2а
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Cu(II)	–0.21	2б
	Cu(I)	–0.64	2в
AuCl	Au(I)	–0.40	2г
$MV^{2+} + PdCl_2$	Pd(II)	–0.50	4а
	MV^{2+}	–0.90	5а
$MV^{2+} + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Cu(II)	–0.19	4б
	Cu(I)	–0.50	4в
	MV^{2+}	–0.90	5б
$MV^{2+} + AuCl$	Au(I)	–0.30	4г
	MV^{2+}	–0.90	5в
$MV^{2+} + CuCl_2 \cdot 2H_2O + PdCl_2$	Pd(II), Cu(II), Cu(I)	–0.50	7а
	MV^{2+}	–0.90	8а
$MV^{2+} + AuCl + PdCl_2$	Au(I)	0.10	7б
	Pd(II)	–0.40	7в
	MV^{2+}	–0.90	8б

соответственно, что может свидетельствовать об образовании сплавов Cu–Pd и Pd–Au. Так как потенциал окисления металла также включает и энергию кристаллической решетки, образование связей Cu–Pd или Pd–Au дает выигрыш энергии по сравнению с образованием отдельно связей Cu–Cu и Pd–Pd в системе $MV^{2+} + PdCl_2 + CuCl_2$ или связей Pd–Pd и Au–Au в системе $MV^{2+} + PdCl_2 + AuCl$. Поэтому выигрыш энергии, рассчитанный из разности потенциалов окисления Cu(0) и Pd(0) в сплаве и в индивидуальных частицах (0.43 В для Cu(0) в сплаве Cu–Pd и 0.24 В для Pd(0) в сплаве Pd–Au), в расчете на моль сплава составляет ~41 и ~23 кДж/моль соответственно, такие величины энергии сплавообразования являются движущей силой образования твердых растворов Cu–Pd или Pd–Au.

В целом, результаты циклической вольтамперометрии согласуются между собой и свидетельствуют о возможности реализации медиаторного восстановления пар Cu(II)–Pd(II) и Pd(II)–Au(I) как отдельно, так и при совместном их присутствии в растворе при потенциалах редокс-пары $MV^{2+}/MV^{\bullet+}$.

Препаративные электролизы

На основе полученных данных в среде H_2O/0.1 M NaCl мы осуществили препаративные диафрагменные электролизы с использованием хлоридов соответствующих металлов (1.5 мМ) в присутствии медиатора метилвиологена (2 мМ), стабилизатора ПВП (75 мМ) и НЦ (0.7 мМ) при комнатной температуре при контролируемом потенциале восстановления MV^{2+} до катион-радикала $MV^{\bullet+}$ (E = –0.80 В) на СУ-электроде. В среднем, электролизы проходили 15 мин, при этом пропускали количество электричества, теоретически необходимое для восстановления ионов металлов. Электросинтезы биметаллов Pd–Cu и Pd–Au осуществляли тремя способами: (1) первона-

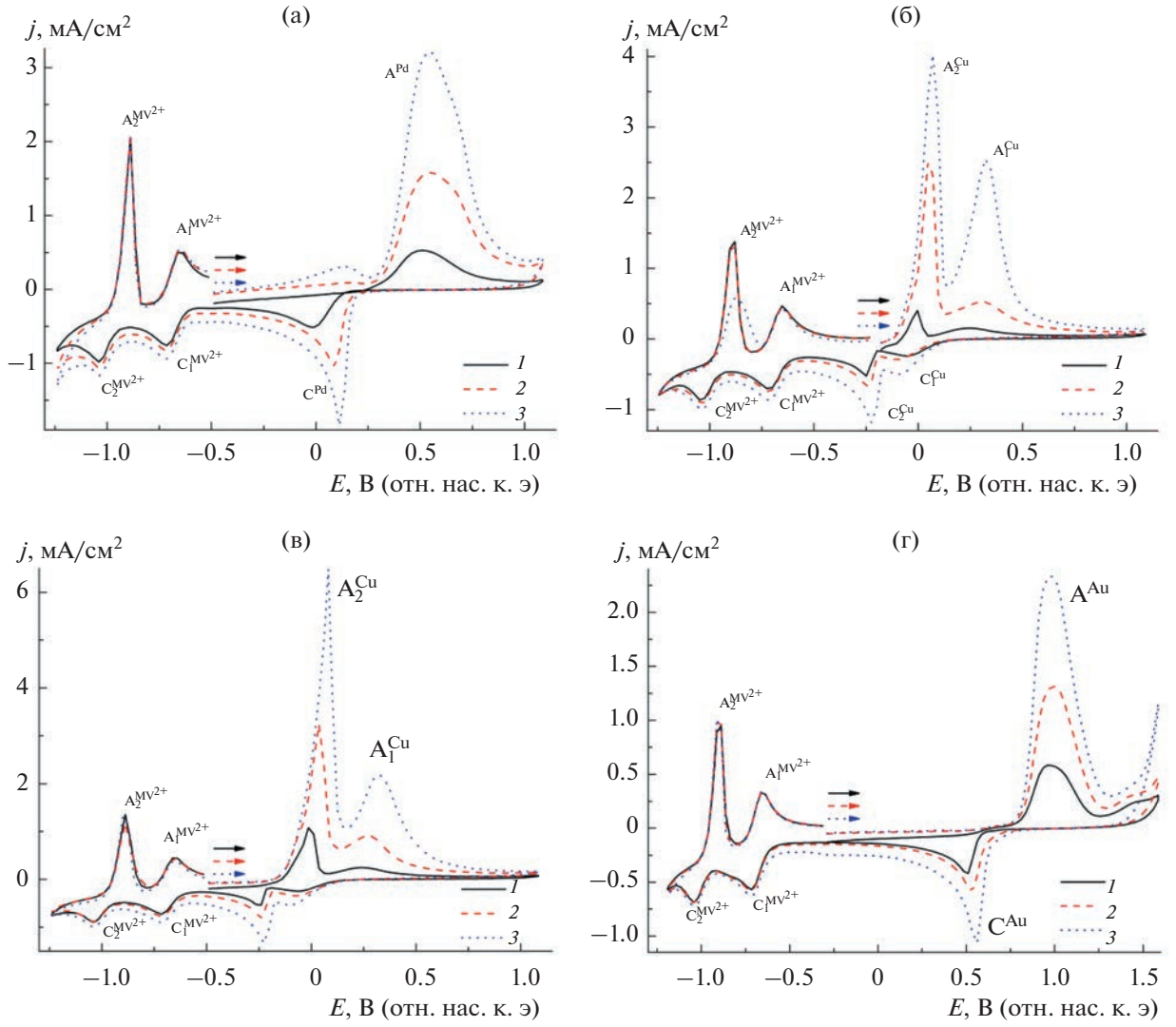


Рис. 4. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ (а), ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (б, в) или AuCl (г)) в среде H_2O/0.1 М NaCl после микроэлектролизов при $E = -0.50$ В (а), $E = -0.19$ В (б), $E = -0.50$ В (в) и $E = -0.30$ В (г) в течение, с: 5 (*1*), 60 (*2*) и 180 (*3*). $v = 100$ мВ/с.

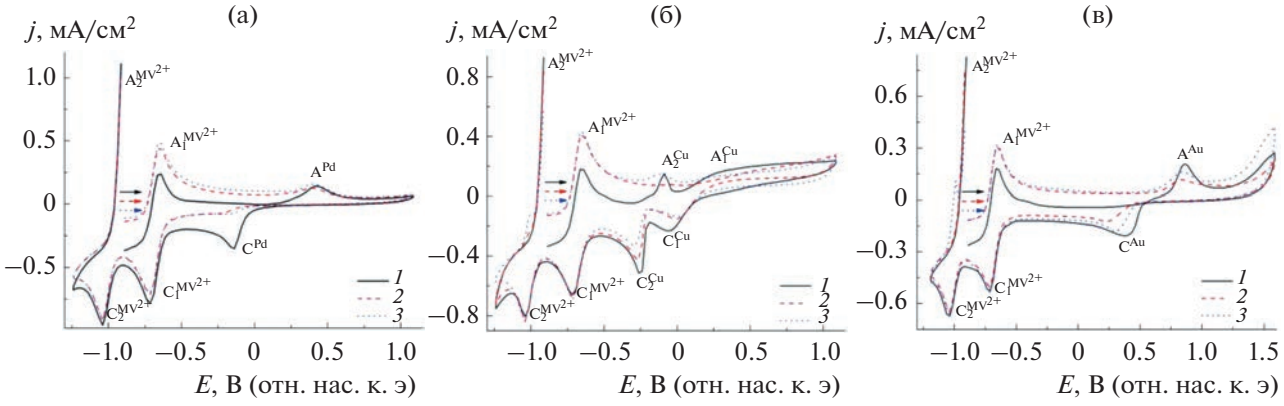


Рис. 5. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ (а), ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (б, в) или AuCl (г)) в среде H_2O/0.1 М NaCl после микроэлектролизов при $E = -0.90$ В в течение, с: 5 (*1*), 60 (*2*) и 180 (*3*). $v = 100$ мВ/с.

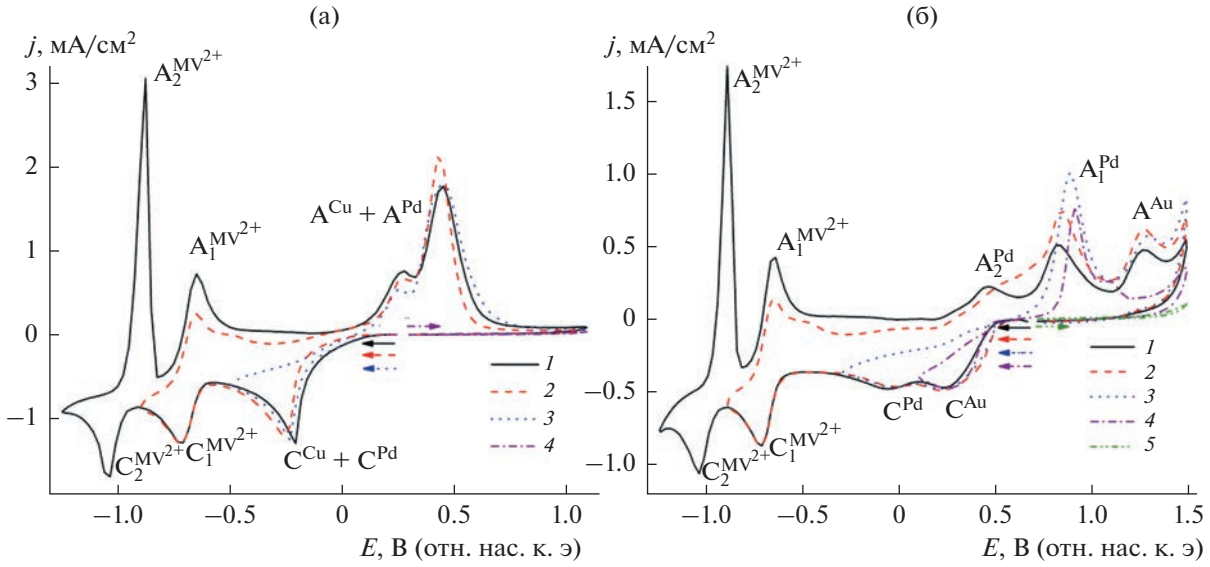


Рис. 6. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ AuCl (б) в среде H_2O/0.1 M NaCl. v = 100 мВ/с.

чальным синтезом НЧ-Pd с последующим восстановлением ионов Cu(II) или Au(I); (2) первоначальным синтезом НЧ Cu или Au и последующим восстановлением ионов Pd(II); (3) совместным восстановлением ионов Pd(II) с ионами Cu(II) или Au(I) (схема 2).

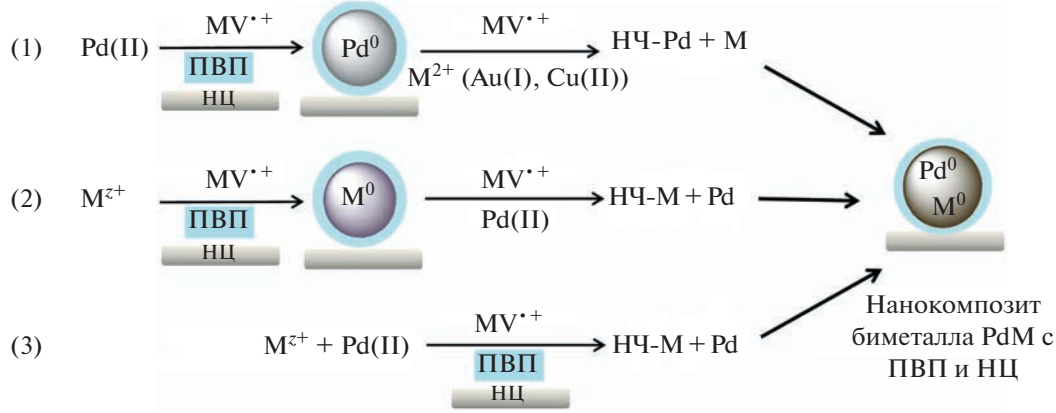


Схема 2. Электросинтез Pd–Cu и Pd–Au биметаллических НЧ.

На ЦВА растворов после полных электролизов с совместным восстановлением ионов металлов или с последовательным в системах Pd + Cu-PVP-NC и Au + Pd-PVP-NC присутствовали пики восстановления и реокисления метилвиологена той же интенсивности, что и для метилвиологена в отсутствие других компонентов, а пики восстановления ионов металлов и какие-либо дополнительные пики в полученной системе не регистрировались (рис. 9 и 10). Результаты электролизов показали, что медиатор в ходе всех электросинтезов не расходуется, а ионы металлов практически количественно медиаторно восстанавливаются до M(0) в объеме раствора (схема 1). Ни генерируемые частицы металлов, ни какие-либо иные продукты на катоде в ходе электролизов не осаждались, о чем свидетельствовало равенство веса электрода до и после электролизов. Во всех случаях в растворе образовывались преимущественно сферические НЧ-М, связанные стабилизатором ПВП на поверхности НЦ. Характеристики полученных НЧ приведены в табл. 3.

В ходе электролизов с получением нанокомпозитов Cu + Pd-PVP-NC и Pd + Au-PVP-NC наблюдается процесс окисления НЧ-Cu ионами Pd(II) и НЧ-Pd ионами Au(I). На ЦВА растворов после синтеза НЧ-Cu наблюдаются только пики восстановления и реокисления медиатора MV^{2+} (рис. 11б), пики восстановления и окисления ионов Cu(II) и

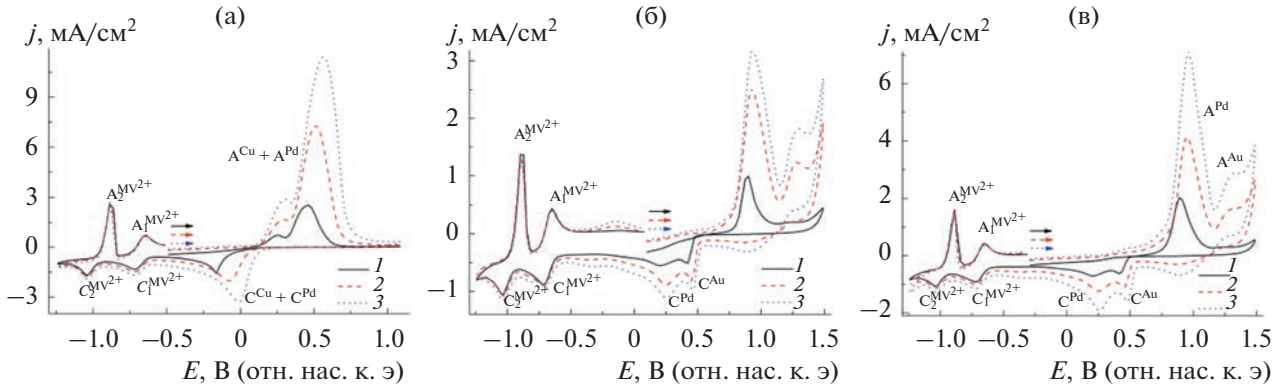


Рис. 7. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ AuCl (б, в) в среде H_2O/0.1 M NaCl после микроэлектролизов при $E = -0.50$ В (а), $E = 0.10$ В (б) и $E = -0.40$ В (в) в течение, с: 5 (*1*), 60 (*2*) и 180 (*3*). $v = 100$ мВ/с.

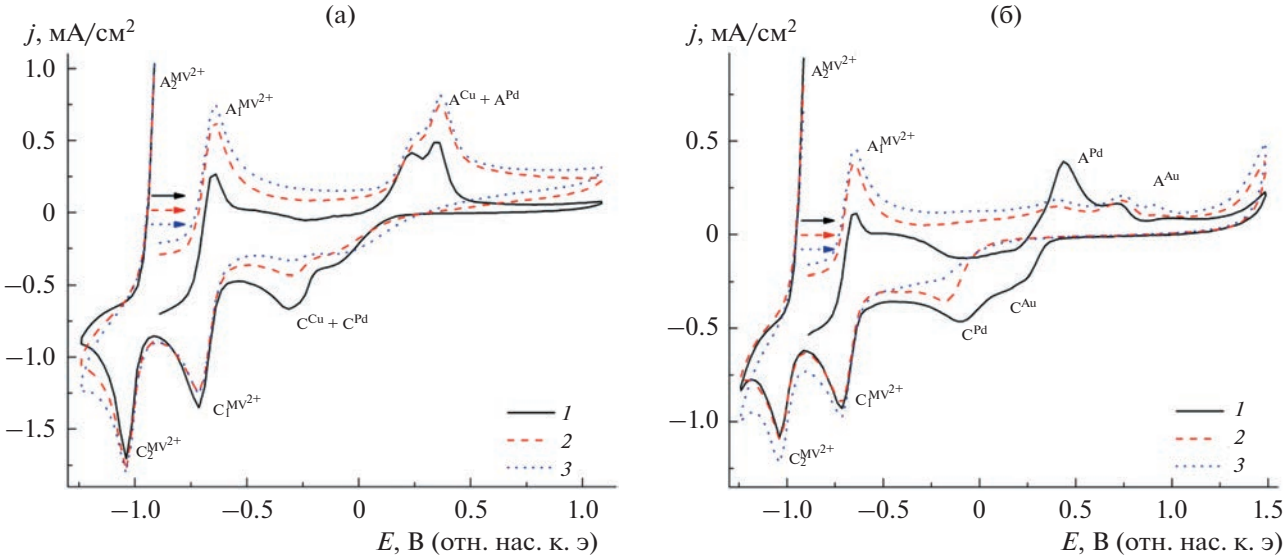


Рис. 8. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ AuCl (б) в среде H_2O/0.1 M NaCl после микроэлектролизов при $E = -0.90$ В в течение, с: 5 (*1*), 60 (*2*) и 180 (*3*). $v = 100$ мВ/с.

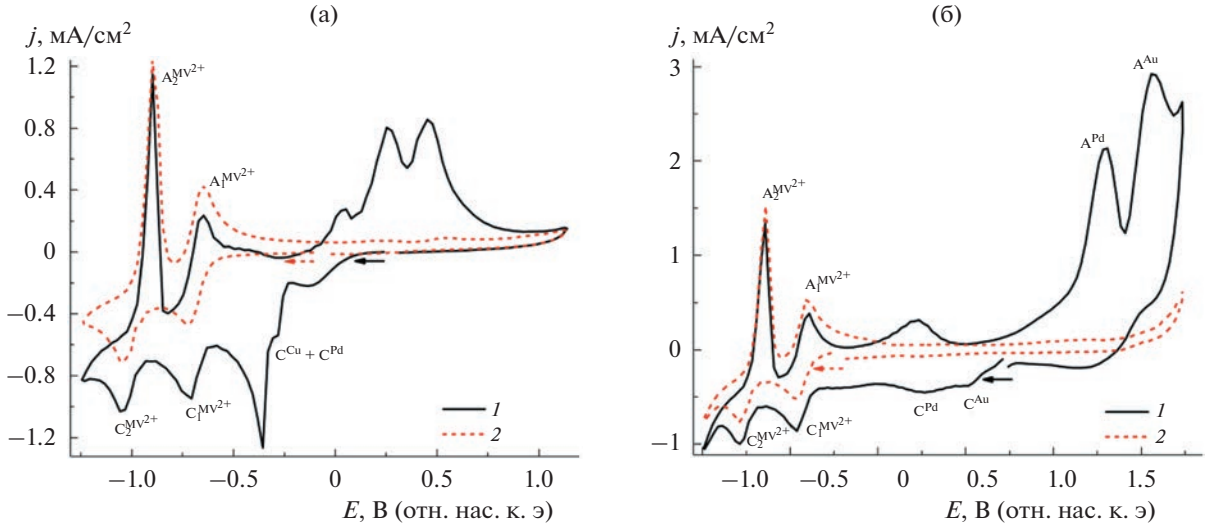


Рис. 9. ЦВА системы 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ + 75 мМ ПВП + 0.7 мМ НЦ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ AuCl + 75 мМ ПВП + 0.7 мМ НЦ (б) в среде H_2O/0.1 M NaCl до (*1*) и после (*2*) совместного электролиза при $E = -0.80$ В ($Q = 4$ F в расчете на совместное восстановление ионов Pd(II) и Cu(II) и $Q = 3$ F в расчете на совместное восстановление ионов Pd(II) и Au(I)). $v = 100$ мВ/с.

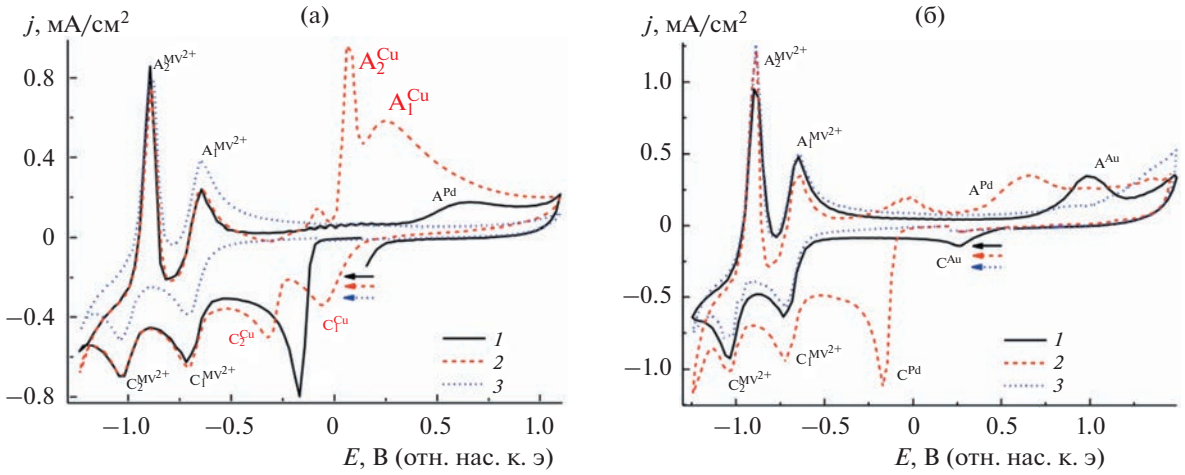


Рис. 10. ЦВА систем с первоначальным восстановлением: *1* – Pd(II) (а) или Au(I) (б); *2* – последующим добавлением ионов Cu(II) (а) или Pd(II) (б); *3* – ЦВА после электролизов при $E = -0.80$ В в среде H_2O/0.1 M NaCl ($Q = 4$ F в расчете на последовательное восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 3$ F в расчете на последовательное восстановление ионов Pd(II) и Au(I)). $v = 100$ мВ/с.

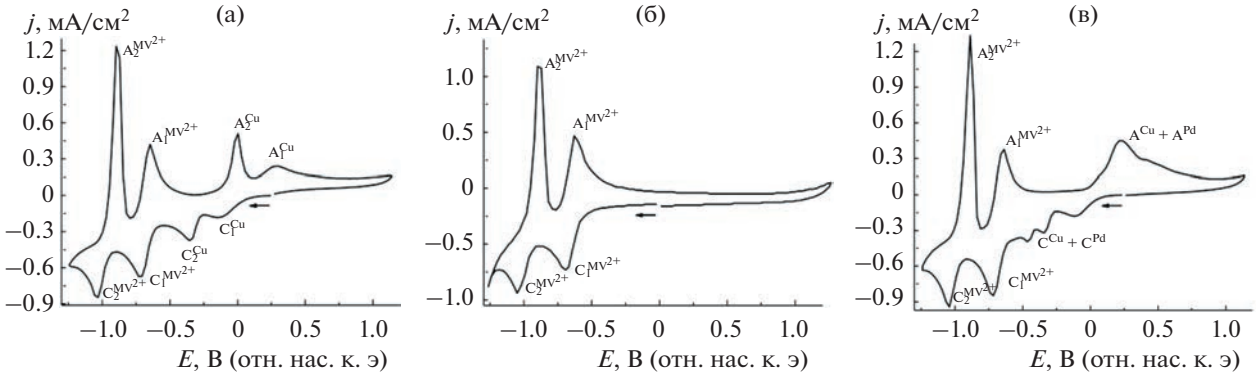


Рис. 11. ЦВА системы 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $CuCl_2$ + 75 мМ ПВП + 0.7 мМ НЦ до (а), после (б) синтеза НЧ-Cu и после (в) введения ионов Pd(II). $v = 100$ мВ/с.

Cu(I) отсутствуют, а цвет раствора имел коричневый окрас (рис. S1а), соответствующий НЧ-Cu [55]. При введении к полученному раствору ионов Pd(II) раствор чернел (рис. S1б), а на ЦВА полученного раствора наблюдаются пики, соответствующие по потенциалам восстановлению и окислению ионов Cu(II) и Cu(I) (рис. 11в). При этом наблюдаются лишь небольшие пики окисления и восстановления Pd(II). Совершенно очевидно, что частично протекает процесс гальванического замещения Cu(0) на Pd(0).

Аналогичная ситуация наблюдается при введении ионов Au(I) к НЧ-Pd. На ЦВА раствора после получения НЧ-Pd также регистрируются только пики медиатора (рис. 12б), а раствор имеет темный цвет (рис. S1в), соответствующий НЧ-Pd [16]. При добавлении же к раствору соли золота, раствор становится фиолетовым (рис. S1г), что соответствует НЧ-Au, а на ЦВА полученного раствора вместо предполагаемых пиков восстановления и окисления Au(I) наблюдались пики восстановления и окисления ионов Pd(II) (рис. 12в). Данные результаты аналогично свидетельствуют о количественном гальваническом замещении.

Из более положительных значений потенциалов восстановления Au(I) и окисления Au(0), более отрицательных значений потенциалов восстановления Cu(II) и окисления Cu(0) относительно потенциалов восстановления Pd(II) и окисления Pd(0) следует, что в данных условиях равновесный потенциал $E_{равн}$ редокс-пары Pd(II)/Pd(0) положительнее $E_{равн}$ редокс-пары Cu(II)/Cu(0) и отрицательнее $E_{равн}$ редокс-пары Au(I)/Au(0). Из термодинамики гальванического элемента [56–59] следует, что в редокс-системах [Pd(II)/Pd(0) + Au(I)/Au(0)] и [Pd(II)/Pd(0) + Cu(II)/Cu(0)] термодинамически выгодно протекание процесса гальванического замещения (схема 3).

$$Cu^0 + [PdCl_4]^{2-} \longrightarrow Pd^0 + Cu^{2+} + 4Cl^-$$

$$Cu^0 - 2e \longrightarrow Cu^{2+}$$

$$[PdCl_4]^{2-} + 2e \longrightarrow Pd^0 + 4Cl^-$$

$$Pd^0 + 2Au^+ + 4Cl^- \longrightarrow [PdCl_4]^{2-} + 2Au^0$$

$$Pd^0 + 4Cl^- - 2e \longrightarrow [PdCl_4]^{2-}$$

$$2Au^0 - 2e \longrightarrow 2Au^+$$

Схема 3. Гальваническое замещение в в редокс-системах [Pd(II)/Pd(0) + Cu(II)/Cu(0)] и [Pd(II)/Pd(0) + Au(I)/Au(0)].

Состав и структура нанокомпозитов

Полученные после электролизов, а также выделенные и диспергированные в этанол растворы нанокомпозитов исследовали комплексом методов. В UV-VIS спектрах (рис. 13, табл. 3) всех растворов после электролизов наблюдается полоса поглощения MV^{2+} [60] в области 271–284 нм. За исключением образца с нанокомпозитом Pd–Au@ПВП/НЦ, полученного совместным восстановлением Pd(II) и Au(I), в UV-VIS спектрах образцов с Au^0 присутствуют полосы поглощения в области 528–539 нм, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом НЧ-Au (рис. 13а (кривые *4*, *5*), 13в и табл. 3) [26, 32, 34–36, 44, 45]. В UV-VIS спектрах НЧ-Cu, снятых сразу после синтеза НЧ, наблюдаются полосы поглощения НЧ-Cu (λ = 611 нм) [34, 59, 61, 62], а также полосы поглощения оксида меди(I) Cu_2O, поглощающего совместно с MV^{2+} в области 316 и 394 нм [63] (рис. 13а (кривая *5*), табл. 3), при этом на спектрах поглощения биметаллов Cu и Pd ни полосы поглощения НЧ-Cu, ни Cu_2O не наблюдаются (рис. 13б, табл. 3), что связано с осаждением получаемого нанокомпозита на дно кюветы. Таким образом, полученные спектры поглощения образца Cu@ПВП/НЦ свидетельствуют об эффективном синтезе металлических НЧ-Cu, которые ввиду легкого окисления Cu^0 быстро окисляются при контакте с воздухом до оксида меди(I).

СЭМ- и ПЭМ-изображения, энерго-дисперсионные спектры (рис. 14, 15, 16 и табл. 3) подтверждают образование нанокомпозитов моно- и биметаллических НЧ со стабилизатором ПВП и наноцеллюлозой, в которых металлические или биметаллические частицы стабилизируются полимером на поверхности волокон НЦ. Нанокомпозиты монометаллических НЧ Pd и Au представляют собой преимущественно сферические частицы размером 9 ± 2 (СЭМ), 4 ± 1 нм (ПЭМ) для Pd (рис. 14А, табл. 3) и 22 ± 8 (СЭМ), 16 ± 5 нм (ПЭМ) для Au (рис. 14В, табл. 3). На СЭМ- и ПЭМ-изображениях образца (рис. 14Б) регистрируются крупные сферические НЧ со средним размером 57 ± 11 (СЭМ) и 52 ± 18 нм (ПЭМ), которые представляют собой нанорозу [34], состоящую из более мелких частиц-лепестков (табл. 3).

На СЭМ- и ПЭМ-изображениях нанокомпозитов Cu + Pd@ПВП/НЦ, полученных в случае по-

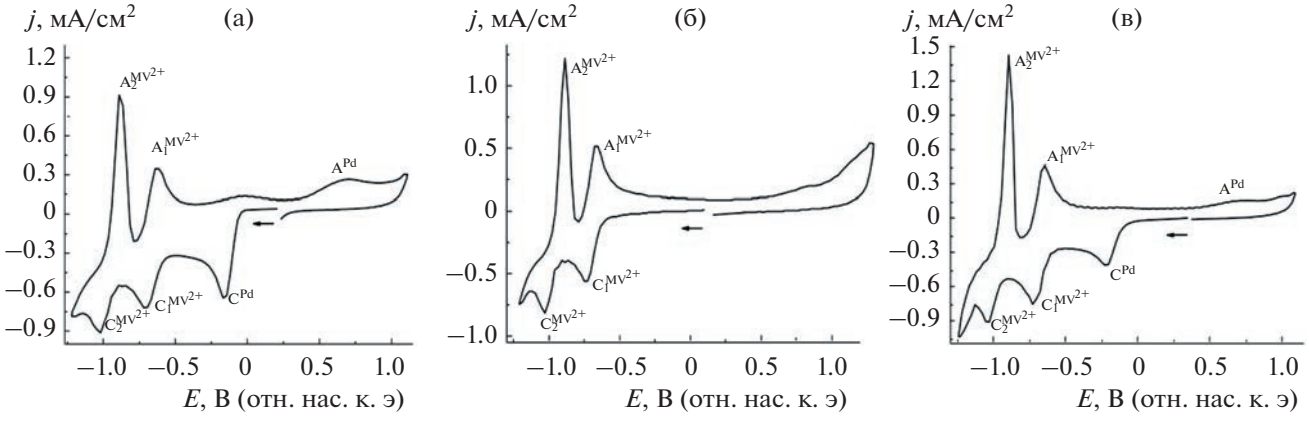


Рис. 12. ЦВА системы 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 75 мМ ПВП + 0.7 мМ НЦ до (а), после (б) синтеза НЧ-Pd и после (в) введения ионов Au(I). v = 100 мВ/с.

Таблица 3. Условия синтеза, характеристики и каталитическая активность нанокомпозитов моно- и биметаллических НЧ (Pd, Cu, Au) со стабилизатором ПВП и НЦ, получаемых электролизом при контролируемом потенциале восстановления MV^{2+} до катион-радикала $MV^{\bullet+}$ в среде H_2O/0.1 M NaCl. C_M^{z+} = 1.5 мМ (M^{z+} = Pd(II), Cu(II), Au(I)); $C_{ПВП}$ = 75 мМ; $C_{НЦ}$ = 0.7 мМ. Температура синтеза и каталитической реакции 295 K

№	НЧ	Q[а], F	Размер НЧ, нм				$\lambda^{д}$, нм	Каталитическая активность НЧ в реакции восстановления *n*-нитрофенола[е]	
			ДСР[б]	электронная микроскопия		ПРД[г, в]			
			по числу	СЭМ[в]	ПЭМ[в]			k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1} M^{-1}
1	Cu@ПВП/НЦ	2	1484; 655[в]	Крупн. 57 ± 11 мелк. 20 ± 6	Крупн. 52 ± 18 Мелк. 12 ± 3	10–22	316, 394, 611	5.7×10^{-5}	2.9×10^{1}
2	Cu + Pd@ПВП/НЦ	4	105; 531[в]	Крупн. 50 ± 16 мелк. 8 ± 2	Крупн. 50 ± 19 Мелк. 5 ± 2	2.6–5.2	283	4.7×10^{-3}	1.2×10^{3}
3	Pd@ПВП/НЦ	2	91; 255, 615[в]	9 ± 2	4 ± 1	3.2–10	277	5.9×10^{-3}	2.9×10^{3}
4	Pd + Cu@ПВП/НЦ	4	105; 91, 295[в]	17 ± 6	8 ± 2	2.5–9	283	5.0×10^{-3}	1.3×10^{3}
5	Pd–Cu@ПВП/НЦ	4	59; 78, 342[в]	16 ± 5	7 ± 2	1.4–10	279	5.8×10^{-3}	1.5×10^{3}
6	Au@ПВП/НЦ	1	164; 142[в]	22 ± 8	16 ± 5	4.1–15	284, 539; 530[в]	2.7×10^{-6}	1.4
7	Au + Pd@ПВП/НЦ	3	128; 79[в]	29 ± 9	Крупн. 20 ± 5 Мелк. 4 ± 1	2–24	283, 538; 532[в]	2.3×10^{-3}	5.8×10^{2}
8	Pd + Au@ПВП/НЦ	3	91; 458[в]	18 ± 9	Крупн. 26 ± 12 Мелк. 4 ± 1	2.3–16.5	283, 528; 271, 534[в]	2.7×10^{-3}	6.8×10^{2}
9	Pd–Au@ПВП/НЦ	3	145; 295, 725[в]	15 ± 4	6 ± 2	0.8–9	283	2.2×10^{-3}	5.5×10^{2}
10	Ag + Pd@ЦТАХ[ж]	–	–	–	6 ± 1	–	–	4.6×10^{-3}	1.2×10^{3}
11	Pd + Ag@ЦТАХ[ж]	–	–	–	8 ± 2	–	–	4.4×10^{-3}	1.1×10^{3}
12	Ag–Pd@ЦТАХ[ж]	–	–	–	6 ± 1	–	–	3.0×10^{-3}	7.4×10^{2}
13	Ag@ЦТАХ[ж]	–	–	–	18 ± 5	–	–	2.5×10^{-3}	1.2×10^{3}
14	Pd@ЦТАХ[ж]	–	–	–	5 ± 1	–	–	6.0×10^{-3}	3.0×10^{3}

[а] Количество электричества.
[б] Средний гидродинамический диаметр частиц.
[в] НЧ, выделенные и диспергированные в этанол.
[г] Размер кристаллитов металлов.
[д] Длина волны полосы поглощения НЧ на UV-VIS спектре.
[е] C (*n*-нитрофенол) = 0.1 мМ, C ($NaBH_4$) = 5 мМ, C(MNP) = 2×10^{-6} М; C (НЦ) = 9×10^{-7} М; C (ПВП) = 10^{-4} М, H_2O.
[ж] [16].

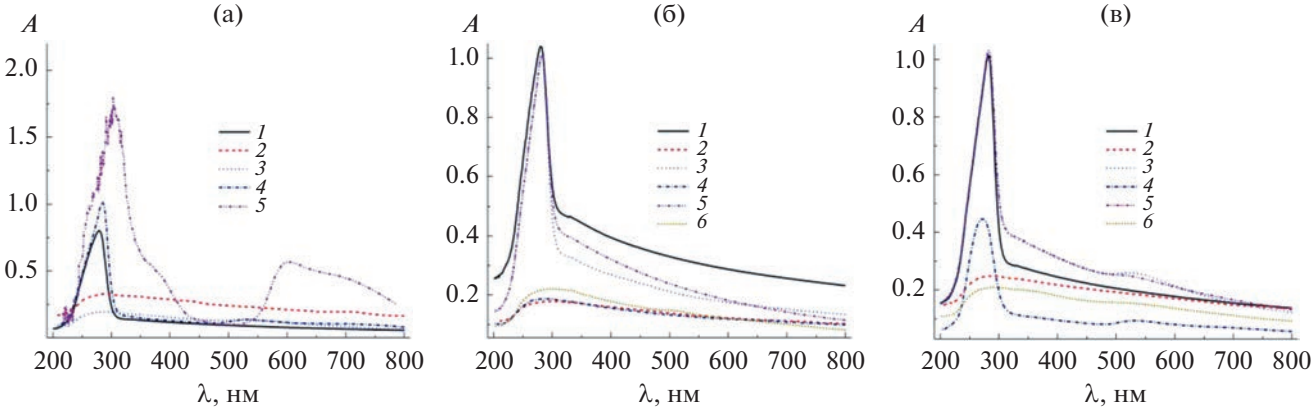


Рис. 13. Спектры поглощения нанокомпозитов: (а) Pd@ПВП/НЦ (*1*, *2*), Au@ПВП/НЦ (*3*, *4*), Cu@ПВП/НЦ (*5*); (б) Pd–Cu@ПВП/НЦ (*1*, *2*), Pd + Au@ПВП/НЦ (*3*, *4*), Cu + Pd@ПВП/НЦ (*5*, *6*); (в) Pd–Au@ПВП/НЦ (*1*, *2*), Pd + + Au@ПВП/НЦ (*3*, *4*) и Au + Pd@ПВП/НЦ (*5*, *6*) в исходных растворах после электролизов (*1*, *3*, *5*), после выделения и диспергирования в этанол (*2*, *4*, *6*).

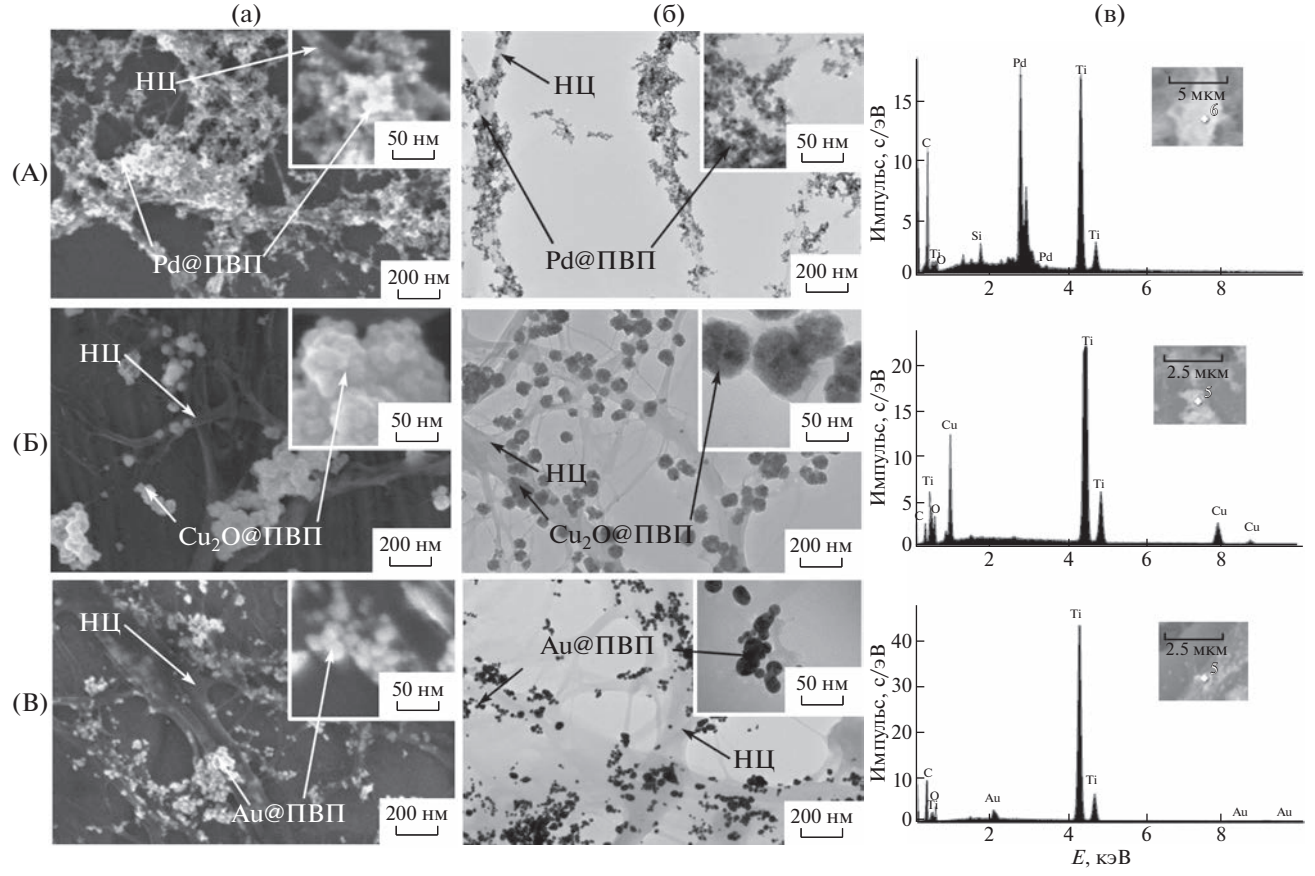


Рис. 14. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в) нанокомпозитов Pd@ПВП/НЦ (А), Cu@ПВП/НЦ (Б) и Au@ПВП/НЦ (В). (Ti – от подложки).

следовательного синтеза биметалла первоначальным получением Cu^0 и последующим получением в его присутствии Pd^0 наблюдаются крупные сферические частицы куприта 50 ± 19 нм (ПЭМ), покрытые мелкими, практически монодисперсными НЧ-Pd размером 5 ± 2 нм (рис. 15Б, табл. 3). Данные же электронной микроскопии нанокомпозитов Pd + Cu@ПВП/НЦ (рис. 15А) и Pd–Cu@ПВП/НЦ (рис. 15В) свидетельствуют об образовании практически монодисперсных, мел-

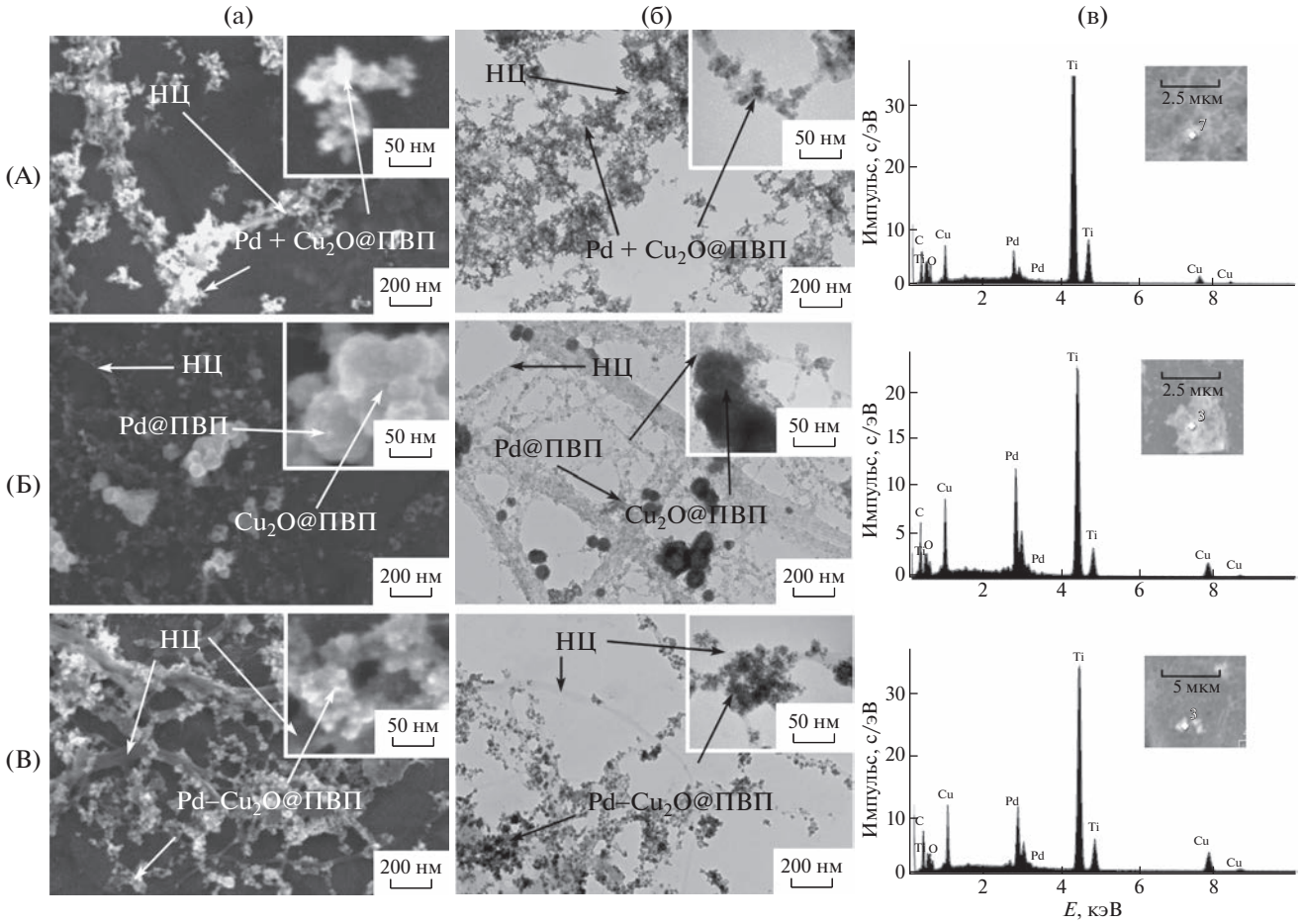


Рис. 15. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в) нанокомпозитов Pd + Cu@ПВП/НЦ (А), Cu + Pd@ПВП/НЦ (Б) и Pd–Cu@ПВП/НЦ (В). (Ti – от подложки).

ких, сферических частиц со средними размерами без оболочки стабилизатора (по ПЭМ) 8 ± 2 нм для нанокомпозита Pd + Cu@ПВП/НЦ и 7 ± 2 нм для нанокомпозита Pd–Cu@ПВП/НЦ (табл. 3).

Результаты электронной микроскопии для образцов нанокомпозитов с биметаллом Pd и Au показывают наличие в образцах Pd + Au@ПВП/НЦ и Au + Pd@ПВП/НЦ частиц двух типов: мелких размером 4 ± 1 нм (ПЭМ) и более крупных размером 26 ± 12 нм (ПЭМ) в нанокомпозите Pd + + Au@ПВП/НЦ и 20 ± 5 нм (ПЭМ) в нанокомпозите Au + Pd@ПВП/НЦ (рис. 16А, 16Б, табл. 3), что соответствует размерам индивидуальных НЧ Pd и Au. В случае же нанокомпозита Pd–Au@ПВП/НЦ, полученного при совместном восстановлении ионов Pd(II) и Au(I), образуются практически монодисперсные, сферические НЧ со средним размером 6 ± 2 нм (ПЭМ) (рис. 16В, табл. 3).

Анализ полученных нанокомпозитов методом ДСР (рис. 17) показывает, что гидродинамический диаметр присутствующих в исследуемых образцах частиц располагается в диапазоне от 59 до 1484 нм (табл. 3), что также может свидетельствовать о наличии в полученных растворах нанокомпозитов НЧ моно- (Pd, Cu и Au) и биметаллов (Pd и Cu, Pd и Au) с ПВП и НЦ [43–46] и об отсутствии НЧ-М в индивидуальном виде.

Экспериментальные порошковые дифрактограммы образцов продуктов электросинтеза приведены на рис. 18. Полнопрофильный анализ свидетельствует о размерах кристаллитов около 0.8–24 нм для нанокомпозитов с Pd–Au и 1.4–10 нм для композита НЦ и ПВП с Pd и Cu_2O (табл. 3, S1–3). Как видно, частицы двух металлов в кристаллической форме удается зафиксировать только в продуктах электросинтеза биметаллических НЧ Au и Pd. Данные дифракционных пиков в образцах с биметаллом Pd–Au соответствуют по базе данных PDF-2 смеси крупных кристаллитов золота (2–24 нм) и мелких кристаллитов палладия (0.8–10 нм) (рис. 18а, табл. S2).

В случае же нанокомпозита с Cu и Pd фиксируются только кристаллиты палладия, что, по всей видимости, связано с очень малым размером образующегося Cu_2O, который не позволяет реги-

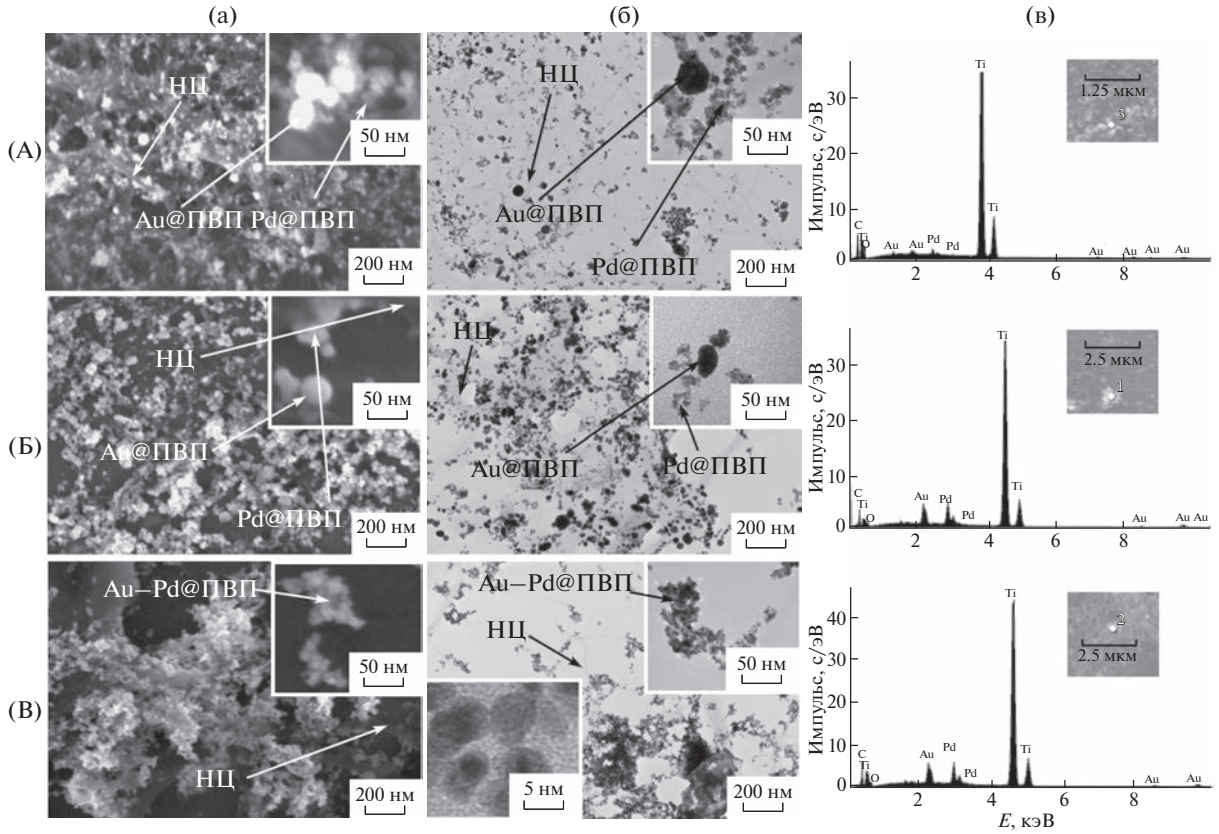


Рис. 16. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в) нанокомпозитов Pd + Au@ПВП/НЦ (А), Au + Pd@ПВП/НЦ (Б) и Pd–Au@ПВП/НЦ (В). (Ti – от подложки).

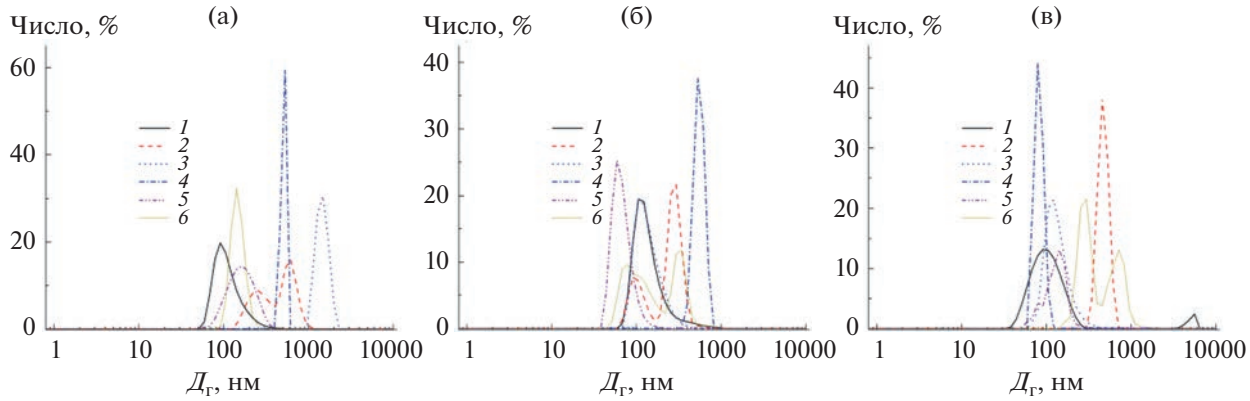


Рис. 17. Диаграммы распределения по числу нанокомпозитов Pd@ПВП/НЦ, Cu@ПВП/НЦ и Au@ПВП/НЦ (а), Pd + Cu@ПВП/НЦ, Cu + Pd@ПВП/НЦ и Pd–Cu@ПВП/НЦ (б), Pd + Au@ПВП/НЦ, Au + Pd@ПВП/НЦ и Pd–Au@ПВП/НЦ (в) в растворе после электролиза (*1*, *3*, *5*), выделенных и диспергированных в этанол (*2*, *4*, *6*).

стрировать дифракционные пики кристаллитов (рис. 18б, табл. S3). При этом на порошковой дифрактограмме отдельного нанокомпозита меди с НЦ и ПВП фиксируются кристаллиты Cu_2O, что подтверждает процесс окисления на воздухе НЧ-Cu, получаемых в ходе электросинтеза (рис. 18б, табл. S1).

Таким образом, результаты ПРД полученных образцов нанокомпозитов подтверждают наличие кристаллитов металлов Pd и Au, а также окисленной формы меди – Cu_2O.

Каталитическая активность нанокомпозитов

Каталитическую активность полученных нанокомпозитов тестировали в реакции восстановления *n*-нитрофенола (НФ) $NaBH_4$, которая катализируется НЧ-М [6, 16, 24, 31–36, 39, 41, 43–46,

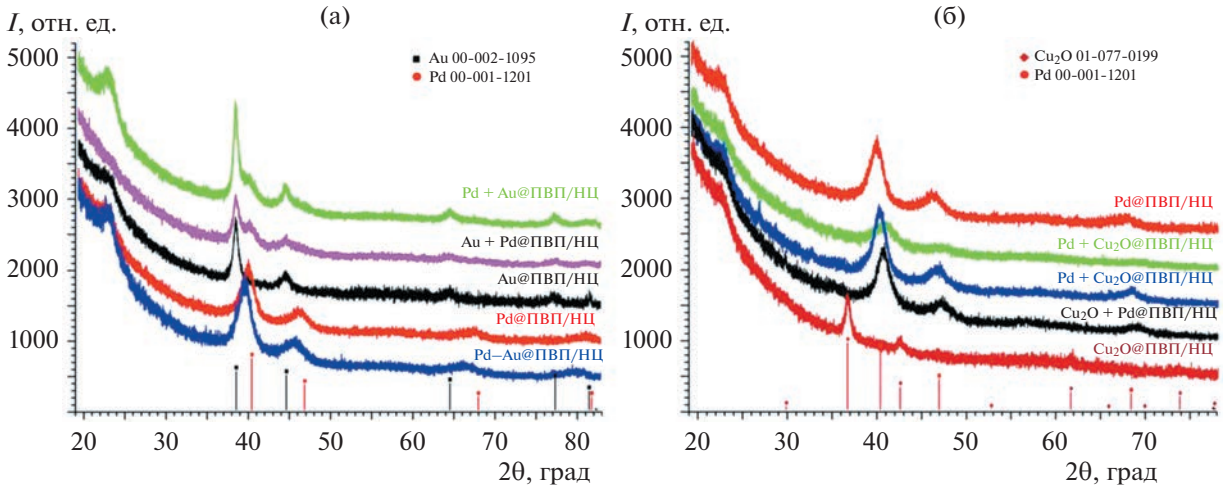


Рис. 18. Экспериментальные порошковые дифрактограммы нанокомпозитов Pd, Au, Cu_2O, Pd–Au (а) и Pd–Cu_2O (б) с НЦ и $ПВП_{40}$.

60, 64], а также оксидами металлов, в том числе и Cu_2O [65]. В каталитической реакции использовали аликвоту растворов нанокомпозитов, полученных при электролизе. Реакцию проводили в водной среде в присутствии 50-кратного избытка $NaBH_4$. Контроль над прохождением реакции осуществляли с помощью UV-VIS спектроскопии. Реакция восстановления не идет в отсутствие катализатора [66]. При добавлении полученных нанокомпозитов (2 мол. % М по отношению к НФ) наблюдается падение полосы поглощения *n*-нитрофенолят иона в области 400 нм и рост полосы поглощения продукта восстановления *n*-аминофенола при 300 нм (рис. 19а). Поскольку $NaBH_4$ используется в большом избытке, каталитическая реакция является реакцией псевдопервого порядка, что предполагает линейную зависимость $\ln(A_t/A_0)$–τ. При катализе НЧ-М такая зависимость обычно и наблюдается [6, 67]. В данном же случае, за исключением нанокомпозитов Cu@ПВП/НЦ и Au@ПВП/НЦ, такой зависимости нет (рис. 19б, 19в), что свидетельствует о постепенной активации катализаторов. Константа скорости псевдо-первого порядка (k_1), вычисленная для наиболее активного состояния катализатора, и каталитическая активность нанокомпозитов (k_2), вычисленная как отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М, обобщены в табл. 3.

Как показали результаты исследований, наибольшей каталитической активностью обладает нанокомпозит Pd@ПВП/НЦ, наименьшую каталитическую активность проявляют нанокомпозиты с частицами Au и Cu, которые отличаются от активности Pd@ПВП/НЦ в 1500 и 66 раз соответственно.

Нанокомпозиты биметаллов с Pd и Cu в данной реакции восстановления проявили каталитическую активность (рис. 19б, табл. 3), близкую к активности композита с палладием, тем не менее данная активность композитов ниже активности НЧ-Pd, что свидетельствует об отсутствии ускорения реакции восстановления за счет присутствия уже двух каталитически активных катализаторов в системе. Таким образом, катализ в присутствии данных нанокомпозитов может быть обусловлен преимущественно каталитической активностью НЧ-Pd.

Результаты же тестирования в реакции восстановления *n*-нитрофенола нанокомпозитов с биметаллом Pd и Au также показали наличие каталитической активности у исследуемых образцов, однако эта активность на порядок ниже активности как нанокомпозита Pd@ПВП/НЦ, так и нанокомпозитов с биметаллом Pd и Cu. Ранее нами были получен и изучен в каталитической реакции восстановления *n*-нитрофенола сплав “твердый раствор” Pd–Ag [16], который обладал более низкой каталитической активностью относительно отдельных НЧ Pd ввиду увеличения процентного содержания каталитически менее активных атомов Ag на поверхности биметаллических НЧ (табл. 3). Известно, что в этой реакции золото каталитически менее активно [44, 45], чем Pd, и возможно на поверхности НЧ-Pd присутствует какое-то количество атомов Au, что и обуславливает наблюдаемый результат.

Таким образом, введение каталитически менее активных частиц Cu и Au к частицам палладия либо практически не влияет на каталитическую активность НЧ-Pd, как это происходит в присутствии Cu, либо, как это видно в случае с Au, приводит к снижению каталитической активности НЧ-М в реакции восстановления *n*-нитрофенола.

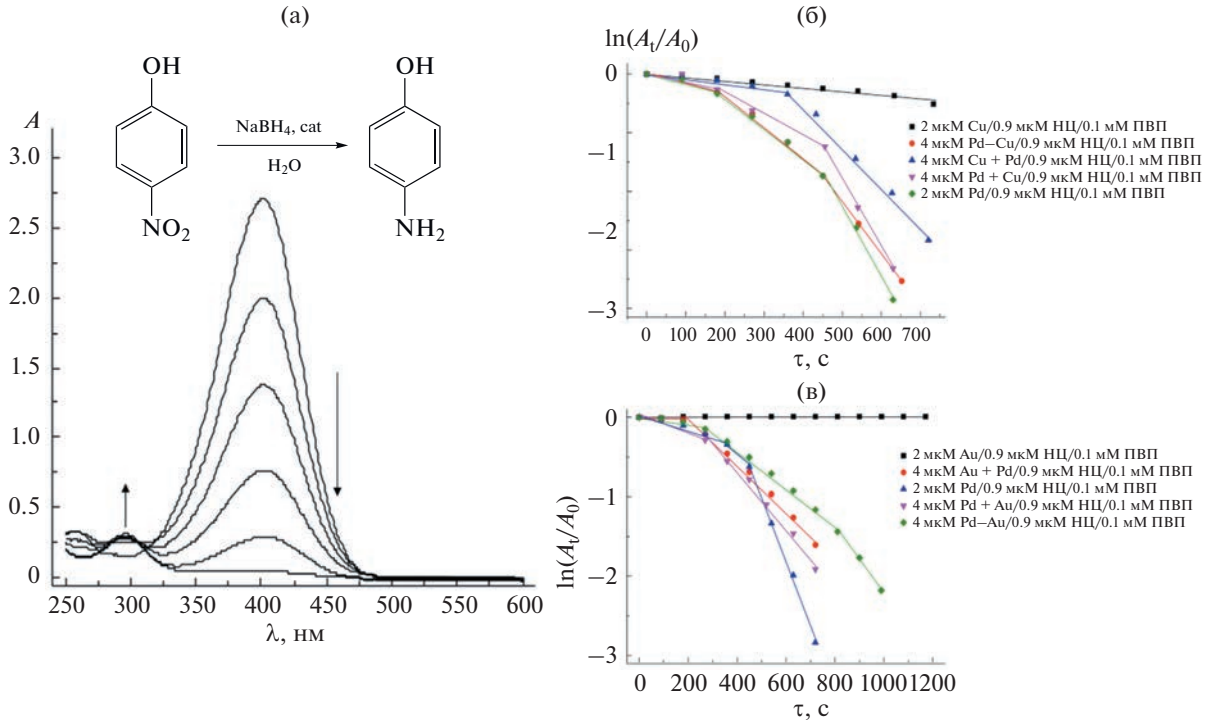


Рис. 19. Восстановление *n*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия (5.0 мМ), катализируемое нанокомпозитами Pd@ПВП/НЦ, Cu@ПВП/НЦ, Au@ПВП/НЦ, Pd + Cu@ПВП/НЦ, Cu + Pd@ПВП/НЦ, Pd–Cu@ПВП/НЦ, Pd + + Au@ПВП/НЦ, Au + Pd@ПВП/НЦ и Pd–Au@ПВП/НЦ: изменения в UV-VIS спектре реакционной смеси после добавления катализатора Pd@ПВП/НЦ (а); полулогарифмическая кинетическая кривая для нанокомпозитов ПВП, НЦ и биметалла с Pd и Cu (б), биметалла с Pd и Au (в); A_0 – оптическая плотность до добавления катализатора, A_t – текущая оптическая плотность; H_2O, 25°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют об эффективном метилвиологен-медиаторном электрохимическом восстановлении ионов Cu(II), Pd(II) и Au(I) до НЧ, при этом процессы восстановления осуществлялись как при последовательном генерировании соответствующих металлов, так и при совместном получении НЧ. В ходе электросинтезов образуются нанокомпозиты НЧ Pd–Cu и Pd–Au, количественно стабилизированные полимером ПВП на поверхности НЦ. Получаемые в ходе электролизов НЧ-Cu со временем на воздухе окисляются, образуя нанокомпозит НЧ Pd с оксидом Cu_2O, стабилизированный ПВП на НЦ. Анализ получаемых нанокомпозитов НЧ Pd с Cu_2O или Au показывает формирование преимущественно сферических частиц с размером от 4 до 50 нм в зависимости от метода получения. При этом наименьшим размером как в случае Pd–Cu, так и Pd–Au обладают частицы, полученные при совместном электровосстановлении ионов обоих металлов, в то время как в других нанокомпозитах преимущественно образуются частицы с двумя преобладающими размерами, соответствующими средним размерам отдельных металлов Au и Pd или оксида меди. Размеры же кристаллитов нанокомпозитов металлов и куприта находятся в диапазоне 0.8–24 нм. Данные ПРД подтверждают окисление на воздухе металлической меди до оксида фиксированием дифракционных пиков куприта в образце с медью. При этом в образцах биметалла PdCu регистрируются только пики от кристаллитов палладия, что, скорее всего, связано с очень малым размером образующегося оксида и не позволяет фиксировать дифракционные пики куприта. На дифрактограммах нанокомпозитов Pd–Au наблюдаются дифракционные пики крупных кристаллитов золота (до 24 нм) и мелких кристаллитов палладия (0.8–10 нм). В получаемых нанокомпозитах с Pd и Au образуется смесь крупных кристаллитов Au и НЧ-Pd. Полученные нанокомпозиты проявили каталитическую активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола. При введении каталитически менее активных частиц Cu (Cu_2O) и Au к частицам палладия каталитическая активность Pd либо практически сохраняется, как это происходит в присутствии Cu_2O, либо, как это видно в случае с Au, приводит к снижению каталитической активности. Таким образом, при необходимости снижения каталитической активности Pd в той или иной реакции, осуществить этот процесс возможно дополнительным введением к металлу Au. Присутствие же Cu_2O не будет влиять на активность НЧ-Pd.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0424857023110063 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuncser, V., Coman, S.M., Kemnitz, E., and Parvulescu, V.I., Magnetic nanocomposites for an efficient valorization of biomass, *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, p. 17D724.
2. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*, М.: Химия, 2000. 671 с. [Pomogaylo, A.D., Rosenberg, A.S., and Uflyand, I.E. *Nanoparticles of metals in polymers* (in Russian), Moscow: Khimiya, 2002. 671 p.]
3. Daniel, M.C. and Astruc, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 293.
4. Wang, A., Li, J., and Zhang, T., Heterogeneous single-atom catalysis, *Nature Rev. Chem.*, 2018, vol. 2, p. 65.
5. Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., and Ortiz-Méndez, U. *Handbook of less-common nanostructures*, New York: CRC Press, 2012. 862 p.
6. Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии*. 2018. Т. 87. С. 1080. [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018. vol. 87. p. 1080.]
7. Суздалев, И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е изд.)*. М.: КомКнига, 2006. 589 с. [Suzdalev, I.P., *Nanotechnology. Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*. Moscow: KomKniga, 2006. 589 p.]
8. Анаников, В.П., Хемчян, Л.Л., Иванова, Ю.В., Бухтияров, В.И., Сорокин, А.М., Просвирин, И.П., Вацадзе, С.З., Медведько, А.В., Нуриев, В.Н., Дильман, А.Д., Левин, В.В., Коптюг, И.В., Ковтунов, К.В., Живонитко, В.В., Лихолобов, В.А., Романенко, А.В., Симонов, П.А., Ненайденко, В.Г., Шматова, О.И., Музалевский, В.М., Нечаев, М.С., Асаченко, А.Ф., Морозов, О.С., Джеваков, П.Б., Осипов, С.Н., Воробьева, Д.В., Топчий, М.А., Зотова, М.А., Пономаренко, С.А., Борщев, О.В., Луповосов, Ю.Н., Ремпель, А.А., Валеева, А.А., Стахеев, А.Ю., Турова, О.В., Машковский, И.С., Сысолятин, С.В., Малыхин, В.В., Бухтиярова, Г.А., Терентьев, А.О., Крылов, И.Б. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью. *Успехи химии*. 2014. Т. 83. С. 885. [Ananikov, V.P., Khemchyan, L.L., Ivanova, Yu.V., Bukhtiyarov, V.I., Sorokin, A.M., Prosvirin, I.P., Vatsadze, S.Z., Medved'ko, A.V., Nuriev, V.N., Dilman, A.D., Levin, V.V., Koptyug, I.V., Kovtunov, K.V., Zhivonitko, V.V., Likholobov, V.A., Romanenko, A.V., Simonov, P.A., Nenajdenko, V.G., Shmatova, O.I., Muzalevskiy, V.M., Nechaev, M.S., Asachenko, A.F., Morozov, O.S., Dzhevakov, P.B., Osipov, S.N., Vorobyeva, D.V., Topchiy, M.A., Zotova, M.A., Ponomarenko, S.A., Borshchev, O.V., Luponosov, Yu.N., Rempel, A.A., Valeeva, A.A., Stakheev, A.Yu., Turova, O.V., Mashkovsky, I.S., Sysolyatin, S.V., Malykhin, V.V., Bukhtiyarova, G.A., Terent'ev, A.O., and Krylov, I.B., Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision, *Russ. Chem. Rev.*, 2014. vol. 83. p. 885.]
9. Shaabani, A. and Mahyari, M., PdAu Alloy Nanoparticles Encapsulated by PPI-g-MWCNTs as a Novel Catalyst for Chemoselective Hydrogenation of Alkenes Under Mild Conditions, *Catal. Lett.*, 2013, vol. 143, p. 1277.
10. Li, X., Zeng, Z., Hu, B., Qian, L., and Hong, X., Surface-Atom Dependence of ZnO-Supported Ag@Pd Core@Shell Nanocatalysts in CO_2 Hydrogenation to CH_3OH, *Chem. Cat. Chem.*, 2017, vol. 9, p. 924.
11. Zhang, Y., Diao, W., Monnier, J.R., and Williams, C.T., Pd–Ag/SiO_2 bimetallic catalysts prepared by galvanic displacement for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, vol. 5, p. 4123.
12. Heshmatpour, F., Abazari, R., and Balalaie, S., Preparation of monometallic (Pd, Ag) and bimetallic (Pd/Ag, Pd/Ni, Pd/Cu) nanoparticles via reversed micelles and their use in the Heck reaction, *Tetrahedron*, 2012, vol. 68, p. 3001.
13. Wu, Y., Wang, D., Zhao, P., Niu, Z., Peng, Q., and Li Y., Monodispersed Pd–Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction, *Inorg. Chem.*, 2011, vol. 50, p. 2046.
14. Ru, Y., Huang, Y., Wang, Y., and Dai, L., Pd-Cu alloy nanoparticle supported on amine-terminated ionic liquid functional 3D graphene and its application on Suzuki cross-coupling reaction, *Appl. Organometal. Chem.*, 2019, vol. 33, p. e5198.
15. Chen, M., Zhang, Z., Li, L., Liu, Y., Wang, W., and Gao, J., Fast synthesis of Ag–Pd@reduced graphene oxide bimetallic nanoparticles and their applications as carbon–carbon coupling catalysts, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 30914.
16. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Y.N., Evtugyn, V.G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Y., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
17. Lee, G., Nguyen, N.-A., Nguyen, V.-T., Larina, L.L., Chuluunbat, E., Park, E., Kim, J., Choi, H.-S., and Keidar, M., High entropy alloy electrocatalyst synthesized using plasma ionic liquid reduction, *J. Solid State Chem.*, 2022, vol. 314, p. 123388.
18. Liu, J., Lan, L., Li, R., Liu, X., and Wu, C., Agglomerated Ag–Pd catalyst with performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature, *Int. J. Hydrog. Energy,* 2016, vol. 41, p. 951.
19. Бондарчук, И.С., Мамонтов, Г.В. Роль PdAg-интерфейса в биметаллических катализаторах Pd Ag/SiO_2 в низкотемпературном окислении CO. *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. С. 382. [Bondarchuk, I.S. and Mamontov, G.V., Role of PdAg Interface in Pd–Ag/SiO_2 Bimetallic Catalysts in Low-Temperature Oxidation of

Carbon Monoxide, *Kinetics and Catalysis,* 2015, vol. 56, p. 379.]

20. Santhanalakshmi, J. and Venkatesan, P., Mono and bimetallic nanoparticles of gold, silver and palladium-catalyzed NADH oxidation-coupled reduction of Eosin-Y, *J. Nanopart. Res.*, 2011, vol. 13, p. 479.
21. Liu, X., Conte, M., He, Q., Knight, D.W., Murphy, D.M., Taylor, S.H., Whiston, K., Kiely, C.J., and Hutchings, G.J., Catalytic Partial Oxidation of Cyclohexane by Bimetallic Ag/Pd Nanoparticles on Magnesium Oxide, *Chem. Eur. J.*, 2017, vol. 23, p. 11834.
22. An, C., Kuang, Y., Fu, C., Zeng, F., Wang, W., and Zhou, H., Study on Ag–Pd bimetallic nanoparticles for electrocatalytic reduction of benzyl chloride, *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, p. 1413.
23. Benipal, N., Qi, J., Liu, Q., and Li, W., Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal.*, 2017, vol. 210, p. 121.
24. Han, X.-W., Guo, S., Li, T., Peng, J., and Pan, H., Construction of Ag/3D-reduced graphene oxide nanocomposite with advanced catalytic capacity for 4-nitrophenol and methylene blue, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, vol. 650, p. 128688.
25. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Nastapova, N.V., and Osin, Y.N., Fullerene Mediated Electrosynthesis of Silver Nanoparticles in Toluene-DMF, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, vol. 7, p. M55.
26. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., and Gubaidullin, A.T., Fullerene mediated electrosynthesis of Au/C_{60} nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 4, p. M19.
27. An, K. and Somorjai, G.A., Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies, *Catal. Lett.*, 2015, vol. 145, p. 233.
28. Zhang, S., Wu, Q., Tang, L., Hu, Y., Wang, M., Zhao, J., Li, M., Han, J., Liu, X., and Wang, H., Individual High-Quality N-Doped Carbon Nanotubes Embedded with Nonprecious Metal Nanoparticles toward Electrochemical Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 39757.
29. Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., and Smirnova, N.V., Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MOx/C supports and Pt/MO_x/C electrocatalysts for low-temperature fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 46, p. 1245.
30. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Alexandrin, A.S., Maslova, O.A., Rakhmatullin, A.I., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt/ TiO_2/C catalysts for direct methanol fuel cell applications, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 67.
31. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Ziganshina, A.Yu., Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of the CoO–CoO·$x$$H_2O$ supported silver nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 829.
32. Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Двухстадийный электросинтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из CoO–CoO·$x$$H_2O$. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. Т. 69. С. 241. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Two-step electrosynthesis and catalytic activity of CoO–CoO·$x$$H_2O$-supported Ag, Au, and Pd nanoparticles, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, p. 241.]
33. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., CoO–$x$$Co(OH)_2$ supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 456.
34. Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of Au/Cu_2O@poly(N-vinylpyrrolidone) nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, vol. 9, p. 061007.
35. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Gubaidullin, A.T., Evtyugin, V.G., and Yanilkin, V.V., The two-step electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with iron(II) oxide-hydroxide, *New J. Chem.*, 2022, vol. 46, p. 2380.
36. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Evtyugin, V.G., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with aluminum(III), zinc(II), and titanium(IV) oxide-hydroxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2271.
37. Sun, Q., Zhai, W., Hou, G., Feng, J., Zhang, L., Si, P., Guo, S., and Ci, L., () In Situ Synthesis of a Lithiophilic Ag-Nanoparticles-Decorated 3D Porous Carbon Framework toward Dendrite-Free Lithium Metal Anodes, *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, p. 15219.
38. Padbury, R.P., Halbur, J.C., Krommenhoek, P.J., Tracy, J.B., and Jur, J.S., Thermal Stability of Gold Nanoparticles Embedded within Metal Oxide Frameworks Fabricated by Hybrid Modifications onto Sacrificial Textile Templates, *Langmuir*, 2015, vol. 31, p. 1135.
39. Landge, V.K., Sonawane, S.H., Manickam, S., Bhaskar Babu, G.U., and Boczkaj, G., Ultrasound-assisted wet-impregnation of Ag–Co nanoparticles on cellulose nanofibers: Enhanced catalytic hydrogenation of 4-nitrophenol, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, vol. 9, p. 105719.
40. Azetsu, A., Koga, H., Isogai, A., and Kitaoka T., Synthesis and Catalytic Features of Hybrid Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanofibers, *Catalysts*, 2011, vol. 1, p. 83.
41. Khan, S.A., Khan, S.B., Farooq, A., and Asiri, A.M., A facile synthesis of CuAg nanoparticles on highly porous ZnO/carbon black-cellulose acetate sheets for nitroarene and azo dyes reduction/degradation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, vol. 130, p. 288.
42. Kaushik, M. and Moores, A., Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.*, 2016, vol. 18, p. 622.
43. Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Жукова, Н.А., Мамедов, В.А. Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалин – новый медиатор для электросинтеза наночастиц металлов. *Электрохимия.* 2020. Т. 56. С. 710. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Zhukova, N.A., and Mamedov, V.A., Benzimidazo[1',2':1,2]quinolino[4,3-b][1,2,5]oxodiazolo[3,4-f]quinoxaline – New Mediator for Electrosynthesizing Metal Nanoparticles, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 646.]
44. Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Жукова, Н.А., Самигуллина, А.И., Губайдуллин, А.Т., Мамедов, В.А. Медиаторный электросинтез и каталитическая активность нанокомпозитов наночастиц металлов с поли(N-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой. *Электрохимия.* 2021. Т. 57. С. 34. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Zhukova, N.A., Sami-

gullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Mamedov, V.A., Mediated electrosynthesis and catalytic activity of metal nanoparticles nanocomposites with poly(N-vinylpyrrolidone) and nanocellulose, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 30.]

45. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Samigullina A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., An Effective Producing Method of Nanocomposites of Ag, Au, and Pd Nanoparticles with Poly(N-vinylpyrrolidone) and Nanocellulose, *Electrocatalysis*, 2021, vol. 12, p. 225.
46. Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Электрохимический способ получения глобул ультрамалых наночастиц родия с поли(*N*-винилпирролидоном) на поверхности волокон наноцеллюлозы. *Изв. АН. Сер. хим*. 2021. Т. 70. С. 1908. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrochemical method for producing globules of ultrasmall rhodium nanoparticles with poly(N-vinylpyrrolidone) bound to the surface of nanocellulose fibers, *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2021, vol. 70, p. 1908.]
47. Reddy, K.R., Kumar, N.S., Reddy, P.S., Sreedhar, B., and Kantam, M.L., Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, vol. 252, p. 12.
48. Lam, E., Hrapovic, S., Majid, E., Chong, J.H., and Luong, J.H.T., Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 3, p. 997.
49. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N., and Tam, K.C., Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2017, vol. 494, p. 397.
50. Drogat, N., Granet, R., Sol, V., Memmi, A., Saad, N., Koerkamp, C.K., Bressollier, P., and Krausz, P., Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.*, 2011, vol. 13, p. 1557.
51. Berndt, S., Wesarg, F., Wiegand, C., Kralisch, D., and Müller, F.A., Antimicrobial porous hybrids consisting of bacterial nanocellulose and silver nanoparticles, *Cellulose*, 2013, vol. 20, p. 771.
52. Schlesinger, M., Giese, M., Blusch, L.K., Hamad, W.Y., and MacLachlan, M.J., Chiral Nematic Cellulose-Gold Nanoparticle Composites from Mesoporous Photonic Cellulose, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 530.
53. Liu, H., Wang, D., Shang, S., and Song, Z., Synthesis and characterization of Ag–Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, p. 38.
54. Zhang, T., Wang, W., Zhang, D., Zhang, X., Ma, Y., Zhou, Y., and Qi, L., Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, p. 1152.
55. Кокорекин, В.А., Гамаюнова, А.В., Янилкин, В.В., Петросян, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц меди в растворе. *Изв. АН. Сер. хим*. 2017. № 11. С. 2035. [Kokorekin, V.A., Gamayunova, A.V., Yanilkin, V.V., Petrosyan, V.A. *Mediated electrochemical synthesis of copper nanoparticles in solution bulk, Russ. Chem. Bull.* (in Russian), *Int. Ed.*, 2017, no. 11, p. 2035.]
56. da Silva, A., Rodrigues, T., Haigh, S.J., and Camargo, P., Galvanic Replacement Reaction: Recent Developments for Engineering Metal Nanostructures towards Catalytic Applications, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, p. 7135.
57. Papaderakis, A., Mintsouli, I., Georgieva, J., and Sotiropoulos S., Electrocatalysts Prepared by Galvanic Replacement, *Catalysts*, 2017, vol. 7, p. 80.
58. Hosseini, S.R., Ghasemi, S., and Ghasemi S.A., Fabrication and Performance Evaluation of Pd–Cu Nanoparticles for Hydrogen Evolution Reaction, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, p. 6854.
59. Teng, X., Wang, Q., Liu, P., Han, W., Frenkel, A.I., Wen, W., Marinkovic, N., Hanson, J.C., and Rodriguez J.A., Formation of Pd/Au Nanostructures from Pd Nanowires via Galvanic Replacement Reaction, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 1093.
60. Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 31. [Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Y.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reduction of AgCl nanospheres stabilized with cetyltrimethylammonium chloride, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 31.]
61. Deng, D., Cheng, Y., Jin, Y., Qi, T., and Xiao, F., Antioxidative effect of lactic acid-stabilized copper nanoparticles prepared in aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 23989.
62. Amendola, V. and Meneghetti, M., Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, p. 3805.
63. Usman, M.S., Ibrahim, N.A., Shameli, K., Zainuddin, N., and Yunus, W.M.Z.W., Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods, *Molecules*, 2012, vol. 17, p. 14928.
64. Lara, P. and Philippot, K., The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, vol. 4, p. 2445.
65. Babji, P. and Rao, V.L., Catalytic reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol by using Fe_2O_3–Cu_2O–TiO_2 nanocomposite, *Int. J. Chem. Stud.*, 2016, vol. 4, p. 123.
66. Pradhan, N., Pal, A., and Pal, T., Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds, *Colloids Surf. A*, 2002, vol. 196, p. 247.
67. Ma, T., Yang, W., Liu, S., Zhang H., and Liang, F., A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars, *Catalysts*, 2017, vol. 7, p. 38.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 707–715

УДК 621.35

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ[1]

© 2023 г. А. В. Храменкова[a], *, Д. Н. Изварина[a], **, В. И. Мишуров[b], А. А. Шершакова[c], М. А. Кириленко[c], О. Ю. Кузнецов[c]

[a]*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

[b]*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия*

[c]*Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия*

**e-mail: anna.vl7@yandex.ru*

***e-mail: ariskina.daria@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.
После доработки 06.03.2023 г.
Принята к публикации 21.03.2023 г.

Проведено исследование морфологии, структуры и элементного состава гибридных материалов на поверхности нержавеющей стали на основе полиэлектролитных комплексов хитозана с оксидами кобальта и никеля, полученных с помощью переменного асимметричного тока. Методом рентгенофазового анализа установлено, что основной фазой полученных гибридных материалов является гидроксиизоцианат кобальта. Показана перспективность использования полученных гибридных материалов в качестве электродных для суперконденсаторов с щелочным электролитом, при этом его удельная емкость при плотности тока 1 А $г^{-1}$ достигает 479 Ф $г^{-1}$. Определена антибактериальная активность гибридных материалов в отношении грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов. Проведено исследование коррозионно-защитных свойств разработанных гибридных материалов в растворе 3.5 мас. % NaCl, показано, что для гибридного материала потенциал коррозии сдвинут в область положительных значений по сравнению с чистой сталью.

Ключевые слова: нестационарный электролиз, гибридные электродные материалы, антибактериальная активность, защита от коррозии

DOI: 10.31857/S0424857023110087, **EDN:** TKMSQA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стремительное развитие микроэлектроники, оптики, катализа, электрохимической энергетики привело к тому, что существующие “классические” материалы, используемые в данных областях, не всегда отвечают предъявляемым к ним требованиям и имеют ряд ограничений [1]. Поэтому актуальным представляется проведение исследований по созданию нового класса материалов с управляемыми свойствами, так называемых полифункциональных гибридных материалов, прежде всего органо-неорганических. Свойства таких материалов определяются не только суммой отдельных вкладов их компонентов, но и значительной синергией благодаря их взаимодействию на молекулярном уровне [2].

В качестве неорганических компонентов гибридных материалов используют металлические наночастицы или композиты, содержащие наночастицы металлов или их оксидов.

Большой интерес представляют оксисоединения кобальта и никеля благодаря наличию у них нескольких валентных состояний. Это обуславливает возможность образования различных форм кислородных соединений, которые в наноразмерном состоянии могут характеризоваться большим числом практических приложений [3]. Так, например, авторами [4] синтезированы бифункциональные композитные материалы на основе NiMn металлоорганического каркаса и CoOOH, показавшие свою эффективность одновременно и как катализаторы реакции электровосстановления кислоро-

[1] По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

да, и как электродные материалы для суперконденсаторов.

Оксиды и гидроксиды никеля и композиты на их основе также находят широкое применение как компоненты электродных материалов в электрохимической энергетике [5]. В работе [6] показана перспективность использования синтезированных гибридных материалов со структурой “ядро–оболочка” на основе хитозана, модифицированного нанотрубками полипиролла и оксидом никеля NiO, в качестве электродных для суперконденсаторов.

Высокая окислительно-восстановительная активность оксидов и гидроксидов кобальта и никеля связана в первую очередь с особенностями их структуры, носящей слоистый или пластинчатый характер, что облегчает диффузию ионов из электролита в объем и в результате приводит к высоким значениям удельной емкости [7].

В качестве органической составляющей материалов подобного рода большой интерес представляют полимеры, в макромолекулах которых содержатся ионогенные группы – полиэлектролиты. Они обладают рядом функциональных специфических особенностей, что обусловлено сочетанием свойств высокомолекулярных соединений и электролитов.

К таким полимерам можно отнести хитозан – полисахарид, обладающий фунгицидными и бактерицидными свойствами, биодеградируемостью, имеющий высокие сорбционные свойства и способность к комплексо- и пленкообразованию [8].

К настоящему времени гибридные материалы на основе полиэлектролитных комплексов хитозана нашли достаточно широкое применение в качестве электродных материалов для суперконденсаторов, при этом они характеризуются высокой удельной емкостью, электропроводностью, а также стабильностью при длительном циклировании [9]. Кроме того, хитозан и гибридные материалы на его основе характеризуются высокой антибактериальной активностью [10] и могут выполнять роль ингибиторов в некоторых коррозионных процессах [11].

На основании вышеизложенного представляется перспективным получение гибридных материалов, представляющих собой полиэлектролитные комплексы хитозана с оксисоединениями кобальта и никеля, нанесенные на твердый носитель, которые могут иметь самый широкий спектр практических приложений.

Среди методов синтеза полифункциональных гибридных материалов в основном используют высокотемпературные многостадийные химические методы, так называемые методы “мокрой химии” [12–14], электрохимические используют редко, в то время как к их преимуществам можно отнести технологичность, простоту реализации и возможность масштабирования [15].

При этом среди электрохимических методов синтеза отдельного внимания заслуживают нестационарные режимы электролиза: импульсные и переменнотоковые (симметричные и асимметричные). Так, в работе [16] показано, что использование импульсного электроосаждения позволяет получать композиты с улучшенной износостойкостью, микротвердостью и более развитой структурой, по сравнению с постоянным током.

Действительно, процесс формирования материалов при использовании переменного тока сопровождается протеканием целого ряда электродных реакций, при этом изменение потенциала электрода происходит в условиях, далеких от состояния равновесия. Поэтому использование этого метода в ряде случаев позволяет получать материалы и покрытия, которые невозможно получить при электролизе на постоянном токе [17–19].

Данная статья является логическим продолжением исследований, направленных на получение гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов хитозана с оксисоединениями кобальта и никеля на поверхности нержавеющей стали с использованием метода нестационарного электролиза. Ранее нами был разработан состав электролита на водной основе, включающий в себя соли кобальта и никеля, хитозан и поверностно-активное вещество, а также установлены режимы электролиза [20]. При этом новизной предлагаемого подхода к получению таких гибридных материалов является метод синтеза, основанный на использовании метода нестационарного электролиза.

Известно, что эксплуатационные характеристики гибридных материалов и покрытий в высокой степени определяются их физико-химическими свойствами. Поэтому для гибкого управления функциональными свойствами синтезированных гибридных материалов необходимо детальное изучение их морфологии, валентного состояния элементов и фазового состава.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств и возможных практических приложений гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование гибридных материалов проводили на предварительно подготовленной поверхности нержавеющей стали марки 08Х18Н10 (АО ВМК “Красный Октябрь”, Россия) с использованием переменного асимметричного синусоидального тока

промышленной частоты (50 Гц), представляющего две полусинусоиды разной амплитуды.

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер (ООО "Номакон", Россия) емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектроды, термометр и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали размером 30 × 20 × 0.5 мм (с обеих сторон), в качестве противоэлектродов – никелевые пластины. Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. В качестве рабочего электролита использовали водный раствор, содержащий г $л^{-1}$: нитрат кобальта ($Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) 100.00–120.00, хлорид никеля ($NiCl_2{\cdot}6H_2O$) 20.00–25.00, нитрат никеля ($Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) 20.00–25.00, хитозан ($(C_6H_{11}NO_4)_n$) 1.00–2.00, поверхностно-активное вещество (**ПАВ**) – полиэпихлоргидриндиметиламин (**полиЭХГДМА**) ($(C_5H_{16}NCl)_n$) 4.00–6.00. В работе использовали пищевой водорастворимый хитозан производства ООО "Биопрогресс" (г. Щелково, Россия), ПАВ производства ООО "МБИ-Синтез" (г. Волжский, Россия), соли металлов – производства АО "ЛенРеактив" (г. Санкт-Петербург, Россия). Все используемые химические реактивы марки "х. ч." Плотность среднего за период катодного тока составила 0.45 А $дм^{-2}$, среднего за период анодного тока – 0.27 А $дм^{-2}$. Температура электролиза 25°C, время – 60 мин. pH раствора электролита поддерживали равным 2–3 с помощью 2 М раствора HCl.

Морфологию гибридных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI Company, США) с системой рентгеноспектрального микроанализа (**РСМА**) EDAX Genesis XVS 30 (EDAX, США). Для установления фазового состава гибридных материалов использовали порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'tra (ARL X'TRA, США) (излучение – CuK_{α_1} (λ = 0.154 нм), скорость съемки 5 град $мин^{-1}$). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (**РФЭС**) получали на электронном спектрометре SPECS с энергоанализатором FOIBOS-150 ("SPECS", Германия) с использованием немонохроматизированных MgK_α- и AlK_α-излучений (1253.6 и 1486.6 эВ). Измерение микротвердости полученных материалов проводили на приборе ИТВ-1-ММ (ООО "Метротест", Россия) согласно ГОСТ 9450-76, а толщины – с помощью вихретокового толщиномера Константа К5 с преобразователем ИД1 (ООО "Константа", Россия) в соответствии с ГОСТ Р 51694-2000. Испытание адгезионной прочности гибридных материалов проводили согласно ГОСТ 14759-69.

Циклические вольтамперограммы (**ЦВА**) и гальваностатические заряд-разрядные кривые снимали на потенциостате/гальваностате Р-40Х (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения, относительно которого в работе приведены потенциалы. Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2 М раствор гидроксида калия (KOH). Циклирование проводили при различных скоростях развертки потенциала 2–200 мВ $с^{-1}$ в диапазоне от –0.2 до 0.4 В. Гальваностатические заряд-разрядные кривые регистрировали при различных плотностях тока в диапазоне от 1 до 10 А $г^{-1}$.

Гравиметрическая емкость рассчитывалась по площади кривых ЦВА:

$$C_{\text{sp}} = \frac{\int\limits_{i\geq 0} idu}{mv_s\Delta U},$$

где i – ток, А; v_s – скорость развертки, В $с^{-1}$; C_{sp} – удельная емкость, Ф $г^{-1}$; m – масса образца, г; ΔU – диапазон потенциалов, В.

Гравиметрическая емкость из кривых гальваностатического заряда-разряда была определена как:

$$C_{\text{sp}} = \frac{2E}{m\Delta U 2};\quad E = I\int\limits_{t1}^{t2} U(t)dt,$$

где I – плотность тока, А $г^{-1}$; E – энергия разряда электрода, А В с; C_{sp} – удельная емкость, Ф $г^{-1}$; m – масса образца, г.

Длительное циклирование гибридных материалов проводили в симметричной двухэлектродной ячейке.

Массу образцов гибридного материала для электрохимических измерений определяли с помощью аналитических весов ГОСМЕТР ВЛ-84В-С (дискретность: 0.0001 г). При этом массой подложки (нержавеющей стали) пренебрегали.

Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –500 до 200 мВ при скорости развертки 1 мВ $с^{-1}$ в 3.5 мас. % растворе NaCl. Площадь исследуемого образца составляла 1 $см^2$. Значение потенциала и тока коррозии определяли аналитически по пересечению тафелевских зависимостей полученных поляризационных кривых.

Антибактериальную активность гибридных материалов исследовали нефелометрическим методом на приборе КФК-2 (ИЦ "Мератест", Россия) с зеленым светофильтром (540 нм), объем кюветы 3 мл. Предварительно образцы гибридных материалов стерилизовали в автоклаве при

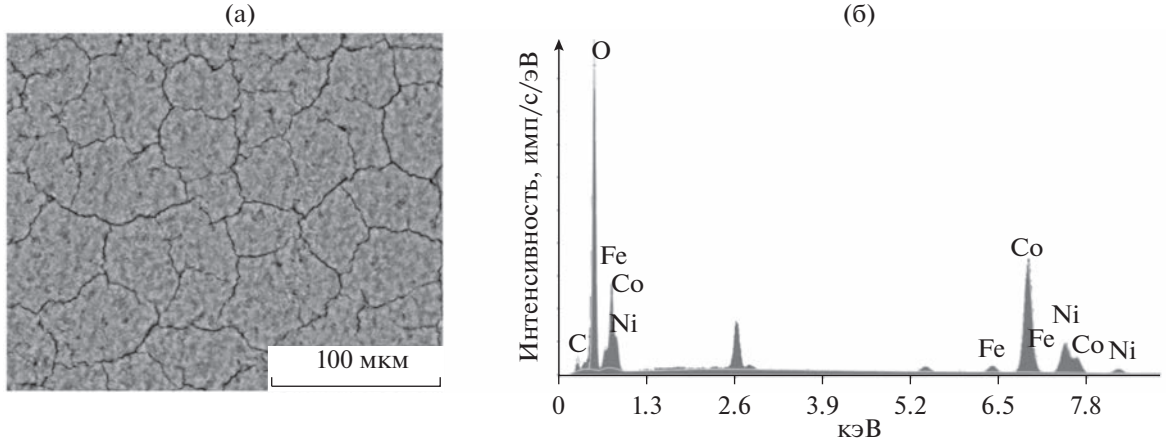


Рис. 1. Микрофотография поверхности гибридного материала (а) и данные РСМА (б).

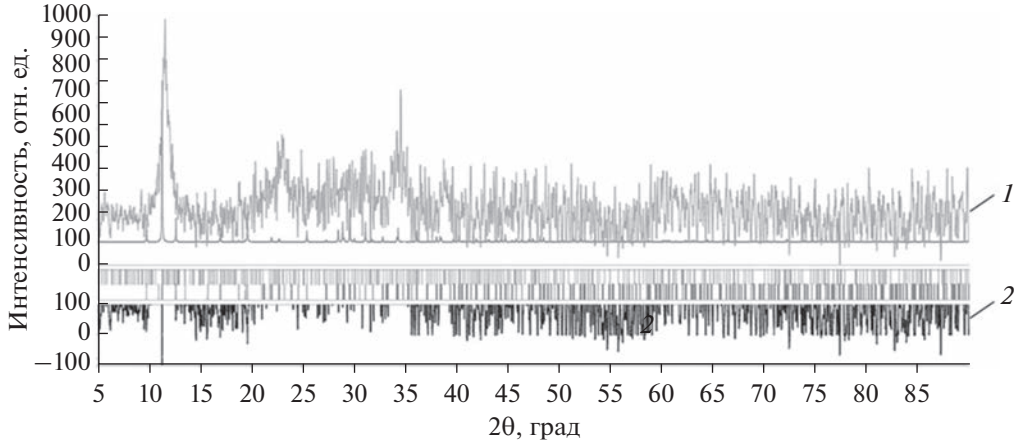


Рис. 2. Рентгенограммы гибридного материала (*1*) и эталонной фазы $Co(OCN)_{0.6}(OH)_{1.4}(H_2O)_{0.6}$ (PDF Card № 04-015-5621) (*2*).

температуре 121°C, давлении 1 атм с экспозицией в течение 15 мин и высушивали в течение 24 ч при комнатной температуре с соблюдением правил асептики. Стерильные образцы помещали в жидкую питательную среду, представляющую собой 9 мл мясо-пептонного бульона (**МПБ**). Для оценки антибактериальной активности гибридных материалов на тест-культуры микроорганизмов (*Escherichia coli* штамм М-17, *Staphylococcus aureus* 6538-Р ATCC=209-P FDA) в каждую пробирку вносили тест- культуры микробов объемом 100 мкл. Затем все посевы помещали в термостат при температуре 37°C на 24 ч. Через сутки проводили нефелометрические замеры оптической плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенной на рис. 1а микрофотографии видно, что поверхность гибридного материала носит фрагментарный характер, присущий кислородным соединениям переходных металлов [19]. По данным РСМА, основными элементами гибридного материала являются кислород, углерод, кобальт, никель, железо (рис. 1б).

Как видно из рис. 1б, концентрация кобальта в составе гибридного материала выше, чем никеля. Это согласуется с литературными данными о различных механизмах и кинетике соосаждения никеля и кобальта [21]. Специфика процесса заключается в том, что он характеризуется аномальным соосаждением с обогащением Co. Одним из объяснений этого может служить более высокая адсорбционная способность ионов кобальта [22].

При исследовании фазового состава синтезированного гибридного материала четкую дифракционную картину получить не удалось ввиду высокой степени его рентгеноаморфности. Как видно (рис. 2), на рентгенограмме гибридного материала (*1*) наблюдается сильное размытие линий, что за-

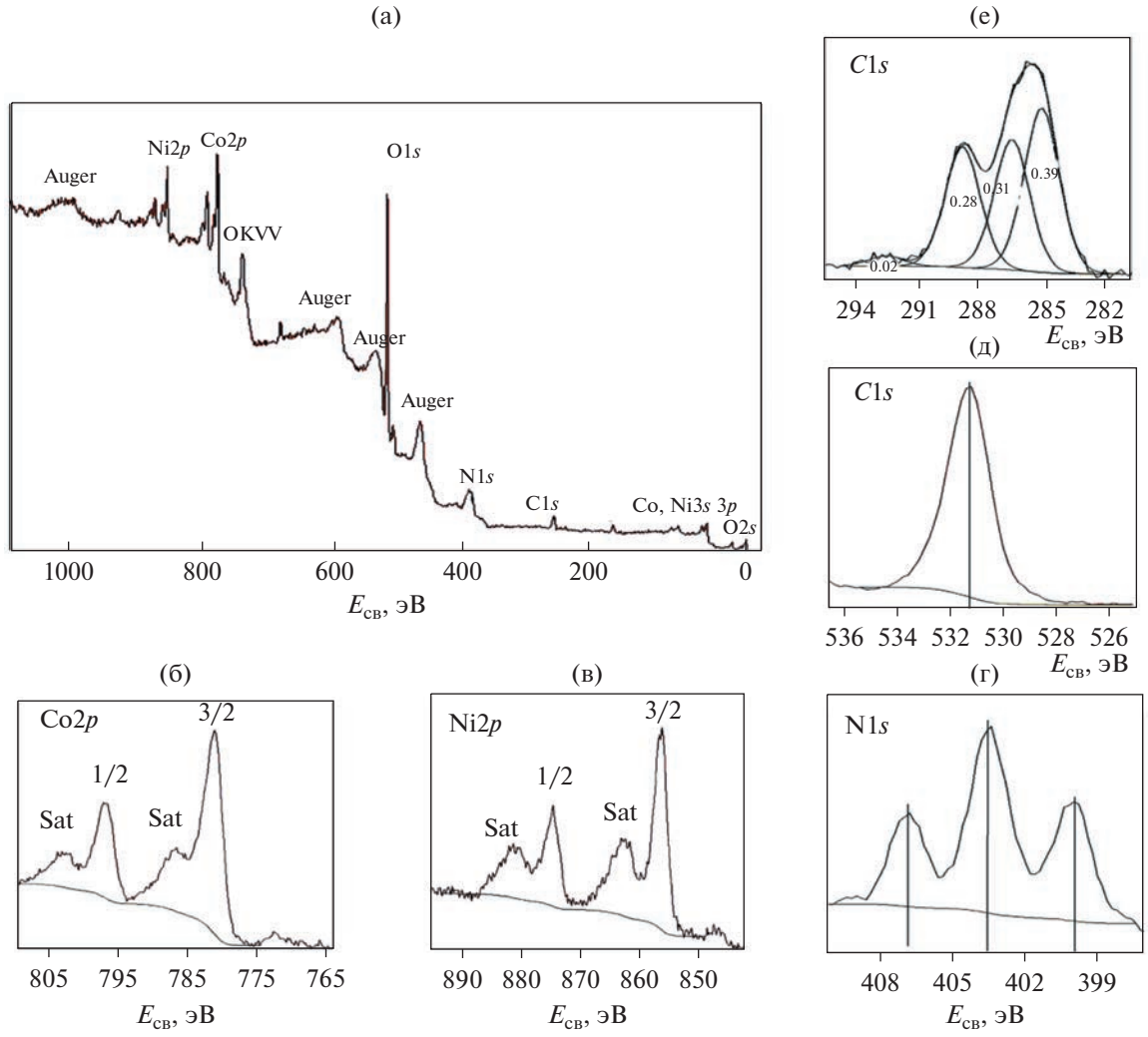


Рис. 3. Исследование гибридного материала методом РФЭС: обзорный спектр (а), спектры Co2*p* (б), Ni2*p* (в), N1*s* (г), O1*s* (д), C1*s* (е).

трудняет установление фазового состава и позволяет определить материал как рентгеноаморфный. При этом сравнение имеющихся слабо выраженных пиков на дифрактограмме гибридного материала с пиками на стандартной рентгенограмме из базы PDF (*2*) позволяет с большой долей вероятности говорить о присутствии кристаллической составляющей – фазы гидроксиизоцианата кобальта $Co(OCN)_{0.6}(OH)_{1.4}(H_2O)_{0.6}$ ($P6_3/mmc$, $z = 2$) (PDF Card № 04-015-5621).

Для убедительного доказательства формирования гибридного материала проводили дополнительное исследование валентного состояния элементов с использованием РФЭС (рис. 3).

Основными интенсивными линиями на обзорном спектре с возбуждением MgK_α являются серии спектров никеля, кобальта и кислорода (рис. 3а). Для них же обозначены оже-серии (auger). Кроме того, наблюдаются пики углерода (C1*s*). Для анализа участка, характерного для спектра азота (N1*s*), было использовано возбуждение алюминиевого анода, во избежание наложения слабоинтенсивного спектра азота с оже-линией никеля в области 400 эВ.

Спектр Co2*p* (спин-дублет) (рис. 3б) содержит явно выраженные интенсивные сателлиты (shake-up) на расстояниях ~6 эВ от основных линий, характерные исключительно для зарядового состояния Co^{2+}. Сами пики Co2$p_{3/2}$ и Co2$p_{1/2}$ сдвинуты в сторону больших энергий связи более чем на 1 эВ, что возможно связано с наличием катионов Co^{2+}, входящих в состав многокомпонентных соединений.

Наличие интенсивных сателлитов shake-up – неоспоримый признак заряда катионов никеля 2+ (рис. 3в).

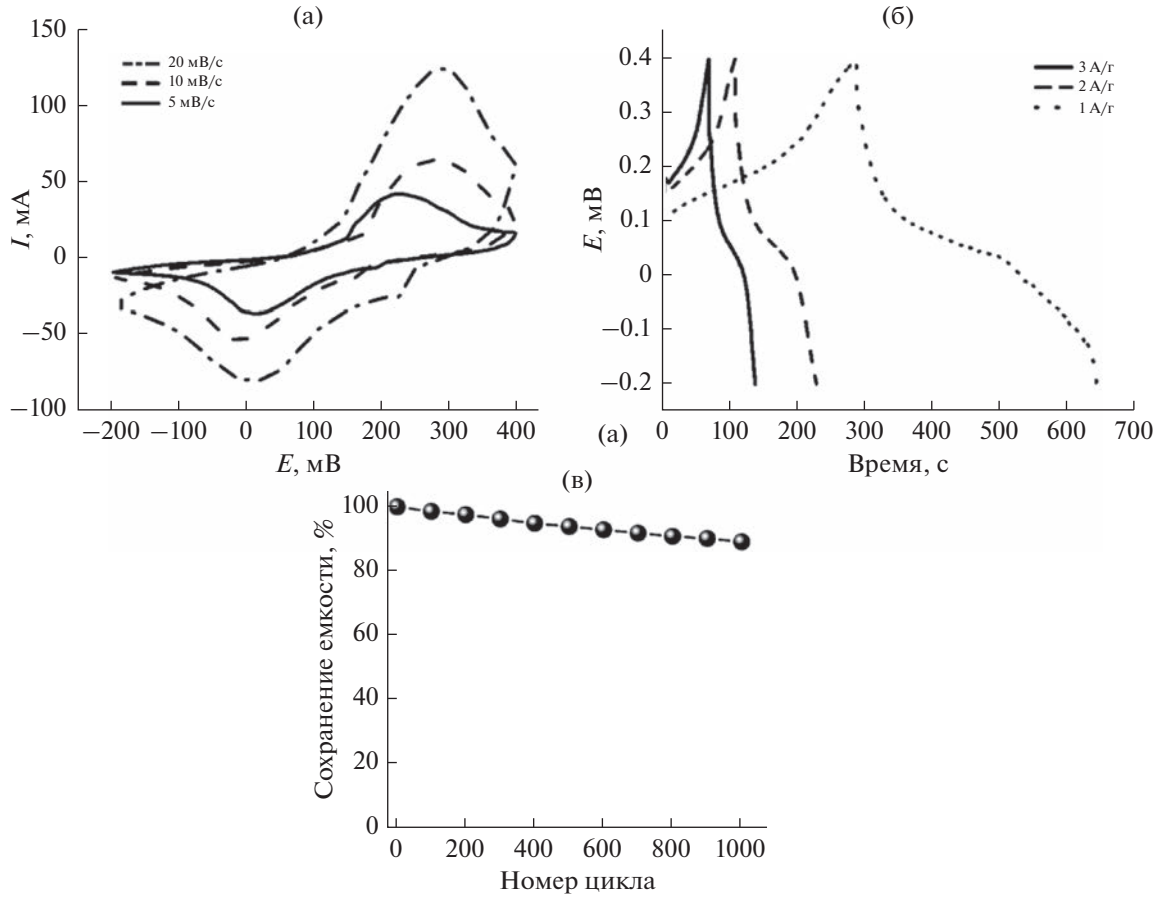


Рис. 4. Характеристики электрохимического поведения гибридного материала в режиме ЦВА (а) и гальваностатического разряда–заряда (б). Стабильность гибридного материала при длительном циклировании (в).

На рис. 3г наблюдаются три компоненты спектра азота, что связано с наличием азота в трех неэквивалентных кристаллохимических позициях. Позицию в области 400 эВ, как правило, связывают с азотом (sp^2) в химической связи с углеродом, 403–405 – с азотом в химической связи с кислородом, 407–409 эВ – с азотом в сложных многокомпонентных химических соединениях.

Максимум спектра кислорода (рис. 3д) приходится на область 531.2–531.4 эВ, что может свидетельствовать об образовании сложных кислородсодержащих соединений.

Как видно, спектр углерода (C1*s*) многокомпонентный (рис. 3е). Объяснить это можно вкладом хитозана и образующихся комплексных соединений. При этом интенсивная компонента при 284.6 эВ может относится к sp^2-гибридизованным атомам углерода, компонента при 286.0 эВ может соответствовать атомам углерода вблизи групп C–O, а пики в области 287–288 эВ – к атомам углерода, ковалентно связанным с кислородом [23].

Внешний вид полученных ЦВА (рис. 4а) и соответствующих разрядно-зарядных кривых (рис. 4б) характерен для протекания фарадеевских процессов. При этом наблюдается смещение анодных и катодных пиков вследствие существенной поляризации гибридного материала.

Исследуемый электрохимический процесс может быть представлен следующими одноэлектронными реакциями [24, 25]:

$$Co(OH)_2 + OH^- \Leftrightarrow CoOOH + H_2O + e^-,$$

$$CoOOH + OH^- \Leftrightarrow CoO_2 + H_2O + e^-,$$

$$NiO + OH^- \Leftrightarrow NiOOH + e^-.$$

Значение емкости гибридного материала составило 294, 344, 456 Ф $г^{-1}$ при скорости развертки потенциала 20, 10, 5 мВ $с^{-1}$ соответственно, а также 281, 327, 479 Ф $г^{-1}$ при плотности тока 3, 2, 1 А $г^{-1}$ соответственно. Как видно из рис. 4в, гибридный материал характеризуется достаточной стабильностью при долговременном циклированиии с сохранением емкости до 90%, что сопоставимо с характеристиками аналогичных материалов (табл. 1).

Известно, что хитозан и его комплексы обладают антибактериальными свойствами в отноше-

Таблица 1. Сравнительная характеристика разработанных гибридных материалов

Электродный материал	Удельная емкость, Ф $г^{-1}$	Плотность тока, А $г^{-1}$	Сохранение емкости/число циклов	Электролит	Ссылка на источник
β-$Co(OH)_2$ с гексагональной структурой	285	2	94.0%/500	6 М KOH	[24]
Нанокомпозиты графен/Co_3O_4	278.5	1	84.0%/700	6 М KOH	[26]
NiO@полипиррол	595	1	80.7%/1000	6 М KOH	[25]
Нанолистовой α-$Ni(OH)_2$, легированный F	158.75	1	82.0%/9000	2 М KOH	[27]
Гибридный материал на основе полиэлектролитных комплексов хитозана	479	1	90.0%/1000	2 М KOH	Данная работа

Таблица 2. Оценка антибактериальной активности культур *E. coli* и *S. aureus* при культивировании в присутствии гибридного материала

Микробные культуры	Оптическая плотность			Эффект воздействия на развитие микробной культуры, %
	контроль (культура микробов в МПБ)	гибридный материал в МПБ без микробной культуры	гибридный материал в МПБ с микробной культурой	
S. aureus	0.190 ± 0.006	0.013 ± 0.001	0.128 ± 0.005	−35.00
E. coli	0.223 ± 0.019	0.013 ± 0.001	0.194 ± 0.007	−7.00

нии ряда микроорганизмов [28]. Антибактериальная активность полиэлектролитных комплексов хитозана может быть описана в соответствии с кислотно-основной теорией Льюиса [29], при этом ионы металлов называют “суперкислотами”. Механизм ингибирующего действия роста микроорганизмов гибридными материалами на основе хитозана, предложенный авторами [29], заключается в следующем: при низких значениях pH ввиду процессов хелатообразования хитозана с ионами металлов происходит увеличение плотности положительного заряда хитозана, что приводит к повышению адсорбции поликатионов на поверхности бактериальных клеток, которые в свою очередь заряжены отрицательно. При этом координация металлов также оказывает влияние на антибактериальную активность таких гибридных материалов.

В настоящей работе определение антибактериальной активности разработанных гибридных материалов проводили в отношении тест-культур грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) бактериальных микроорганизмов. Для этого оценивали оптическую плотность (**ОП**) растворов (среды культивирования МПБ тест-культур) в отсутствие образцов гибридных материалов и при их наличии.

Такой подход дает возможность оценить количественно характер воздействия изучаемого образца на микробную культуру в процентах со знаком воздействия на микробную культуру: ингибирование “минус” или стимуляция “плюс”. Результаты исследований антибактериальной активности приведены в табл. 2.

Оценка развития микробных культур нефелометрическим методом в присутствии образцов гибридных материалов свидетельствует об антибактериальной активности в отношении микробных культур как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, что подтверждается данными оптической плотности развивающихся микробных тест-культур. Обнаружено, что антибактериальное воздействие более выражено в отношении тест-культуры *S. aureus*, чем в отношении *E. coli*.

Известно, что композиты на основе хитозана используют в качестве ингибиторов коррозии [30]. Противокоррозионные свойства покрытия могут быть оценены по поляризационным кривым, представленным на рис. 5. Наличие покрытия приводит к довольно заметному смещению потенциала коррозии $E_{кор}$ в положительную область, что может указывать на затруднение коррозионного процесса. В то же время характер и скорость анодного растворения заметным образом не изменяется, а показатель коррозии сохраняется на уровне 3×10^{-7} А/$см^2$, что по всей видимости, связано с нарушением сплошности покрытия.

Толщина покрытия равна 18–20 мкм, микротвердость составила 315 МПа, что сопоставимо с данными микротвердости для оксидных покры-

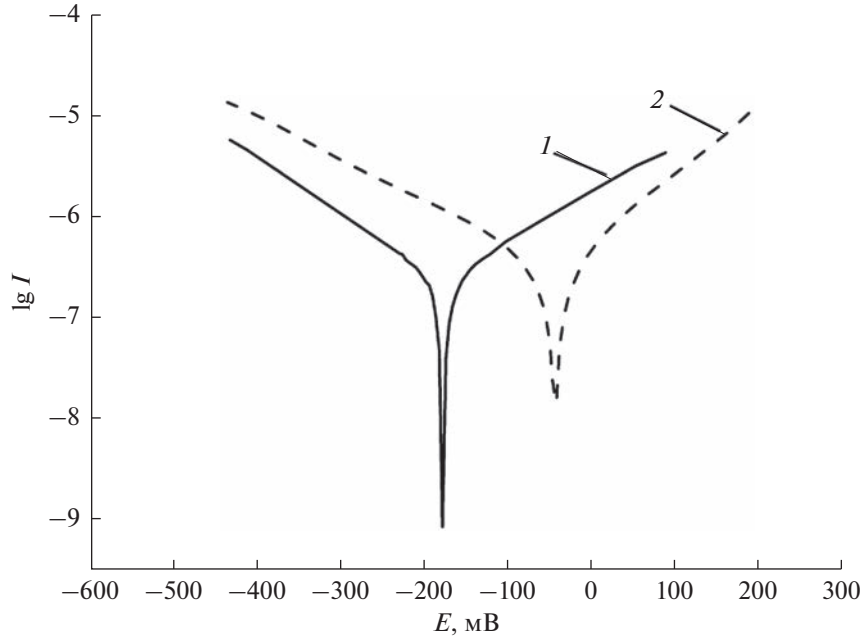


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3.5 мас. % NaCl для чистой стали (*1*) и для гибридного материала (*2*).

тий [31]. Прочность на сдвиг по ГОСТ 14759-69 составила 1.35 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам, полученным в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

1. С использованием метода нестационарного электролиза на поверхности нержавеющей стали сформирован гибридный материал на основе полиэлектролитного комплекса хитозана с кобальтом и никелем, характеризующийся рентгеноаморфной структурой, который представляет собой перспективные электродные материалы для суперконденсаторов с щелочным электролитом.

2. Исследование электрохимической коррозии показало, что синтезированные гибридные материалы обладают коррозионно-защитными свойствами в растворе 3.5 мас. % NaCl, а исследование антибактериальной активности – устойчивость против грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов, при этом наблюдается их более высокая антибактериальная активность против культуры *S. aureus*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в интерпретации данных рентгенофазового анализа гибридных материалов сотрудникам Института физики прочности и материаловедения СО РАН к. т. н., м. н. с. Лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов М.А. Химич и д. ф.-м. н., заведующему Лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы, руководителю ЦКП “НАНОТЕХ” И.Ю. Литовченко.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Студенческий стартап Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Договор № 159ГССС15-L/78896.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kickelbick, G. and Schubert, U., *Inorganic clusters in organic polymers and the use of polyfunctional inorganic compounds as polymerization initiators*, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 2001, vol. 132, p. 13.
2. Choudhary, N., Islam, M.A., Kim, J.H., Ko, T.J., Schropp, A., Hurtado, L., Weitzman, D., Zhai, L., and Jung, Y., Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy applications, *Nano Today*, 2018, vol. 19, p. 16.
3. Shinde, V., Uthayakumar, M., and Karthick, R., Self-assembled cobalt hydroxide micro flowers from nanopetals: Structural, fractal analysis and molecular docking study, *Surfaces and Interfaces*, 2022, vol. 32, p. 102163.
4. Yao, S., Jiao, Y., Lv, C., Kong, Y., Ramakrishna, S., and Chen, G., Lattice-strain engineering of CoOOH induced by NiMn-MOF for high-efficiency supercapacitor and water oxidation electrocatalysis, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2022, vol. 623, p. 1111.
5. Pandey, U., Singh, A.K., and Sharma, C., Development of anti-corrosive novel nickel-graphene oxide-

polypyrrole composite coatings on mild steel employing electrodeposition technique, *Synthetic Metal,* 2022, vol. 290. p. 117135.

6. Vijeth, H., Ashokkumar, S.P., Yesappa, L., Vandana, M., and Devendrappa, H., Hybrid core-shell nanostructure made of chitosan incorporated polypyrrole nanotubes decorated with NiO for all-solid-state symmetric supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 354, p. 136651.
7. Aguilera, L., Leyet, Y., Almeida, A., Moreira, J.A., de la Cruz, J.P., Milán-Garcés, E.A., and Pocrifka, L.A., Electrochemical preparation of $Ni(OH)_2$/CoOOH bilayer films for application in energy storage devices, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 874, p. 159858.
8. Abd El-Hack, M.E., El-Saadony, M.T., Shafi, M.E., Zabermawi, N.M., Arif, M., Batiha, G.E., Khafaga, A.F., Abd El-Hakim, Y.M., and Al-Sagheer, A.A., Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review, *Intern. J. Biol. Macromol.*, 2020, vol. 164, p. 2726.
9. Roy, B.K., Tahmid, I., and Rashid, T.U., Chitosan-based materials for supercapacitor application-a review, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 17592.
10. Adewuyi, S., Kareem, K.T., Atayese, A.O., Amolegbe, S.A., and Akinremi, C.A., Chitosan–cobalt(II) and nickel(II) chelates as antibacterial agents, *Intern. J. Biol. Macromol.*, 2011, vol. 48, p. 301.
11. Yang, S.F., Wen, Y., Yi, P., Xiao, K., and Dong, C.F., Effects of chitosan inhibitor on the electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel, *Intern. J. Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, vol. 24, p. 1260.
12. Catauro, M., Tranquillo, E., Barrino, F., Blanco, I., Dal Poggetto, F., and Naviglio, D., Drug release of hybrid materials containing Fe(II) citrate synthesized by sol-gel technique, *Materials*, 2018, vol. 11, p. 2270.
13. Ebisike, K., Okoronkwo, A.E., and Alaneme, K.K., Synthesis and characterization of Chitosan–silica hybrid aerogel using sol-gel method, *J. King Saud Univer.-Sci.,* 2020, vol. 32, p. 550.
14. Lei, Q., Guo, J., Noureddine, A., Wang, A., Wuttke, S., Brinker, C.J., and Zhu, W., Sol–gel-based advanced porous silica materials for biomedical applications, *Adv. Functional Mater.,* 2020, vol. 30, p. 1909539.
15. Mbugua, N.S., Kang, M., Zhang, Y., Ndiithi, N.J., Bertrand, G.V., and Yao, L., Electrochemical deposition of Ni, NiCo alloy and NiCo–ceramic composite coatings—A critical review, *Materials*, 2020, vol. 13, p. 3475.
16. Gyftou, P., Pavlatou, E., and Spyrellis, N., Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites, *Appl. Surface Sci.*, 2008, vol. 254, p. 5910.
17. Khramenkova, A.V., Moshchenko, V.V., Yakovenko, A.A., Pushnitsa, K.A., Pavlovskii, A.A., and Maximov, M.Y., Synthesis, structure investigation and future prospects of transition metal oxides/carbon cloth hybrids as flexible binder-free anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, 2022, vol. 329, p. 133250.
18. Khramenkova, A.V., Ariskina, D.N., Polozhentsev, O.E., Lyatun, I.I., Kuznetsov, D.M., and Yatsenko, E.A., Hybrid polymer-oxide materials formed by non-stationary electrolysis as catalysts for hydrogen peroxide decomposition, *Composite Interfaces*, 2022, vol. 29, p. 1229.
19. Khramenkova, A.V., Ariskina, D.N., Moshchenko, V.V., and Polozhentsev, O.E., Study of the structure of hybrid coatings on the surface of stainless steel obtained using an alternating asymmetric current, *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2022, vol. 16, p. 682.
20. Храменкова, А.В., Изварина, Д.Н., Шершакова, А.А., Кириленко, М.А., Кузнецов, О.Ю. Электрохимическое получение гибридных покрытий на основе оксидов кобальта, никеля и хитозана и исследование их функциональных свойств. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2022. № 30 (3). С. 57. [Khramenkova, A.V., Izvarina, D.N., Shershakova, A.A., Kirilenko, M.A., and Kuznetsov, O.Yu., Electrochemical preparation of hybrid coatings based on cobalt nickel oxides and chitosan and investigation of their functional properties, *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti* (in Russian), 2022, no. 30 (3), p. 57.
21. Ignatova, K. and Lilova, D., A study on the kinetics of the electrodeposition of Ni, Co and Ni–Co alloy in citrate electrolyte. Part 1: the kinetic study of the independent electrodeposition of Ni and Co, *J. Chem. Technology and Metallurgy*, 2015, vol. 50, p. 199.
22. Schweckandt, D.S. and del Carmen Aguirre, M., Electrodeposition of Ni-Co alloys. Determination of properties to be used as coins, *Procedia Mater. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 91.
23. Tiwari, N., Kadam, S., Ingole, R., and Kulkarni, S., Facile hydrothermal synthesis of $ZnFe_2O_4$ nanostructures for high-performance supercapacitor application, *Ceram. Intern.*, 2022, vol. 48, p. 29478.
24. Ghosh, D., Giri, S., and Das, C.K., Preparation of CTAB-assisted hexagonal platelet Co $(OH)_2$/graphene hybrid composite as efficient supercapacitor electrode material, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, vol. 1, p. 1135.
25. Ji, W., Ji, J., Cui, X., Chen, J., Liu, D., Deng, H., and Fu, Q., Polypyrrole encapsulation on flower-like porous NiO for advanced high-performance supercapacitors, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 7669.
26. Khalaj, M., Golkhatmi, S.Z., and Sedghi, A., High-performance supercapacitor electrode materials based on chemical co-precipitation synthesis of nickel oxide (NiO)/cobalt oxide (Co_3O_4)-intercalated graphene nanosheets binary nanocomposites, *Diamond and Related Materials*, 2021, vol. 114, p. 108313.
27. Hussain, N., Yang, W., Dou, J., Chen, Y., Qian, Y., and Xu, L., Ultrathin mesoporous F-doped α-$Ni(OH)_2$ nanosheets as an efficient electrode material for water splitting and supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 9656.
28. Zheng, L.Y. and Zhu, J.F., Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights, *Carbohydrate polymers*, 2003, vol. 54, p. 527.
29. Fred, B. and Pearson Ralph, G. *Mechanisms of inorganic reactions.* N.Y.: Wiley, 1967.
30. John, S., Joseph, A., Jose, A.J., and Narayana, B., Enhancement of corrosion protection of mild steel by chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes, *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 84, p. 28.
31. Беспалова, Ж.И., Храменкова, А.В. Исследование возможности получения каталитически активных оксидных соединений на твердом носителе методом нестационарного электролиза. *Журн. прикл. химии.* 2013. Т. 86. С. 578. [Bespalova, Zh.I. and Khramenkova, A.V., A study of the possibility of obtaining catalytically active oxide compounds on a solid support by transient electrolysis, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, p. 539.]

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 716–725

УДК 544.473-039.63-386+544.653.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВ[1]

© 2023 г. М. В. Тарасов[a], *, В. В. Хризанфорова[a], Т. В. Грязнова[a], Ю. Г. Будникова[a]

[a] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр, Казань, Россия*

**e-mail: t.maxim1618@gmail.com*

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.
После доработки 15.03.2023 г.
Принята к публикации 21.03.2023 г.

Электрокаталитическое фосфорилирование терминальных ацетиленов диарилфосфиноксидами в присутствии катализатора bpyCo$(BF_4)_2$ впервые реализовано в условиях электровосстановления с выходами целевых продуктов до 75%. Природа растворителя и фонового электролита, присутствие кислорода и воды определяют образование насыщенных и ненасыщенных продуктов фосфорилирования ацетиленов. Варьирование вышеописанных факторов осуществлялось с целью оптимизации процесса электросинтеза для достижения стерео- и хемоселективности. Вольтамперометрические исследования использовали для установления редокс-свойств реагентов для понимания процессов с участием кобальтового катализатора.

Ключевые слова: терминальный ацетилен, диарилфосфиноксид, кобальтовый катализатор, электролиз, электрохимическое восстановление, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0424857023110130, **EDN:** NHRTQQ

ВВЕДЕНИЕ

Фосфорорганические соединения (**ФОС**) играют важную роль в различных отраслях химии, промышленности и фармацевтики. Среди большого класса ФОС особое место занимают фосфиноксиды. Они обладают широким спектром биологической активности, в первую очередь противовирусной и антибактериальной, и другой (например, 1-арилэтинилфосфонат обладает свойствами иммуносупрессора с центральным типом действия) [1, 2]. Третичные фосфиноксиды используются для стабилизации наносистем в синтезе полупроводников [3], экстрагенты благородных, редкоземельных и трансурановых элементов [4–6] в качестве компонентов люминесцентных и фотохромных материалов [7–9]. Бетакетофосфиноксиды являются экстрагентами для металлов в среде жидкость–жидкость [10]. Фосфорзамещенные алкины – чрезвычайно универсальные и важные каркасные элементы в синтезе структурно сложных соединений фосфора [11–13]. Для получения таких соединений обычно используются реакции Михаэлиса–Арбузова [14] и Михаэлиса–Беккера [15, 16]. Несмотря на огромную популярность этих традиционных методов в настоящее время они нуждаются в модернизации, поскольку не удовлетворяют критериям современного синтеза: высокая эффективность, селективность и функциональная толерантность. Реакции кросс-сочетания, катализируемые переходным металлом, являются одним из наиболее важных и мощных методов создания новых связей не только углерод–углерод, но и углерод–гетероатом [17–22]. В последние несколько лет все больше внимания привлекают методы сочетания терминальных алкинов и соединений $R_2P(O)H$, катализируемые металлом. Существующие методики введения фосфорных фрагментов в различные субстраты имеют ряд недостатков: предварительная функционализация исходных соединений, стехиометрическое (некаталитическое) использование металлореагентов, образование большого количества вредных отходов, жесткие условия реакций или ограничение областей применения субстратов [17–19, 23–28]. Поэтому очень важно разработать новые и надежные методики синтеза фосфорзамещенных алкинов. Несмотря на долгую историю функционализации алкинов [17, 19, 23–28], поиск новых более атом-экономных и мягких путей и катализаторов весьма актуален. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативного метода получения фосфорилированных ацетиленов, который бы учитывал существующие ограничения. Применение электрохимических методов позволит проводить реакции в мягких условиях без специально добавленных окислителей, таких как $AgBF_4$ или $K_2S_2O_8$, при контролируемом потенциале и комнатной темпе-

[1] Публикуется по материалам XX Всероссийского Совещания "Электрохимия органических соединений" ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

R = H (**1а**), *p*-CF3 (**1б**), *m*-CH3 (**1в**) **1г**

Рис. 1. Ряд терминальных ацетиленов, используемых в исследовании.

ратуре, а также проанализировать отдельные стадии реакции.

Согласно литературным данным, прямое кросс-сочетание диарилфосфиноксидов с ацетиленами в зависимости от условий реакции может приводить к получению большого спектра продуктов, насыщенных, алкенил- и алкинилпроизводных, в присутствии воды получаются ß-кетофосфиноксиды, в условиях окислительного сочетания образуются фосфорные гетероциклы. Методы получения R-этинилфосфиноксидов предполагают использование палладиевых катализаторов ($Pd(OAc)_2/Ph_3P$, Pd) и дополнительных окислителей, например $AgBF_4$ [25]. Фосфорилированные олефиновые производные синтезируют в условиях инертной атмосферы, для исключения окислительного влияния кислорода воздуха на кратные связи, с использованием медных катализаторов, также представлены работы с использованием смешанных никелевых катализаторов [25–26]. Получение же ß-кетофосфонатов основано на использовании исключительно кислородсодержащего окружения с добавлением крайне сильного окислителя $K_2S_2O_8$ [27]. Полностью насыщенные соединения образуются, как правило, при использовании алкоголятов Li [28]. Кросс-сочетание диарилфосфиноксидов с терминальными ацетиленами в электрохимических условиях малоизучено [6]. Этот метод зарекомендовал себя как путь к малоотходному, высокочистому производству значимых соединений, что отвечает всем принципам зеленой химии. Известные способы получения таких соединений всегда включают в себя окислительные условия, зачастую с большим количеством дорогостоящих реагентов и гетерогенных катализаторов.

Целью настоящей работы является установление закономерностей фосфорилирования терминальных ацетиленов диарилфосфиноксидами в электрокаталитических условиях при использовании в качестве катализатора комплекса кобальта, $bpyCo(BF_4)_2$, для создания эффективного метода кросс-сочетания фосфорного прекурсора $R_2P(O)H$ и ацетиленовых производных в одну стадию при комнатной температуре, в отсутствие добавленных окислителей или восстановителей. Важным фактором является уменьшение экономических издержек за счет замены дорогостоящих

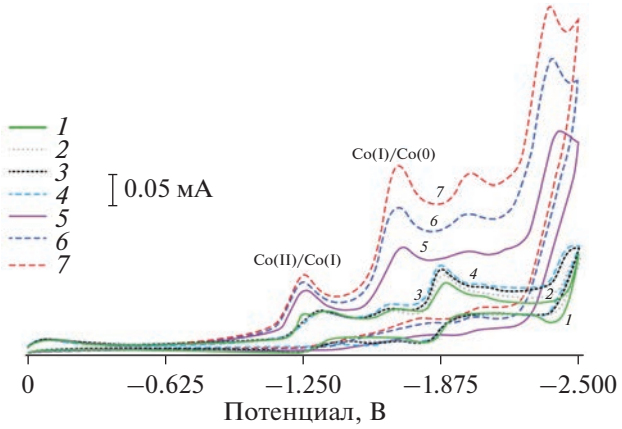


Рис. 2. ЦВА 5 мМ раствора $bpyCo(BF_4)_2$ до (зеленая *1*) и после добавления 1 эквивалента Ph_2PHO (серая *2*), 2 экв. (черная *3*) и 3 экв. (синяя *4*). Лиловая вольтамперограмма (*5*) соответствует раствору $bpyCo(BF_4)_2$ после добавления 1 эквивалента PhC≡CH, темнофиолетовая (*6*) и красная (*7*) – соответственно 2 и 3 эквивалентов фенилацетилена.

палладиевых катализаторов на более дешевые, но не менее эффективные кобальтовые аналоги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение электрохимических свойств исходных реагентов методом ЦВА

Методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) были изучены электрохимические свойства исходных реагентов: терминальных ацетиленов (**1а**–**1г**) (рис. 1), дифенилфосфиноксида (**2**, см. схему 1), комплекса кобальта, $bpyCo(BF_4)_2$.

Установлено, что изучаемые ацетилены являются электрохимически неактивными в доступной области потенциалов (3.0...–3.0 В), дифенилфосфиноксид восстанавливается необратимо при –2.90 В. Комплекс кобальта $bpyCo(BF_4)_2$ восстанавливается постадийно, что ранее подробно изучалось в многочисленных работах, например, описанных в [29–32]. На вольтамперограмме раствора комплекса в ацетонитриле (рис. 2) присутствует пик перехода Co(III)–Co(II) при потенциале –0.12 В, два последующих пика восстановления соответствуют переходам Co(II)–Co(I) и Co(I)–Co(0) при потенциалах (–1.40 и –1.65 В), что согласуется с литературными данными [29–32].

При добавлении к раствору комплекса кобальта эквимолярного количества $Ph_2P(O)H$ форма кривой остается почти неизменной, дальнейшее добавление фосфорного компонента заметно не влияет на вид вольтамперограммы (рис. 2). При добавлении к раствору $bpyCo(BF_4)_2$ одного эквивалента PhC≡CH ведет к значительному изменению вольтамперограммы (рис. 2). Наблюдается увеличение по току пика восстановления Co(I)–

Co(0) при −1.65 В, что может согласовываться с каталитической регенерацией кобальта (0) при этом потенциале в присутствии ацетилена, который сам не редокс-активен.

Таким образом, ЦВА обнаруживает взаимодействие восстановленных форм комплекса кобальта с партнерами сочетания, что позволяет использовать его в качестве катализатора в реакции электрохимического восстановительного фосфорилирования терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом.

Электрохимическое восстановительное кросс-сочетание терминальных ацетиленов с дифенилфосфиноксидом в присутствии bpyCo(BF$_4$)$_2$

Экспериментально установлено, что совместные электролизы терминальных ацетиленов (**1а**–1**г**) и дифенилфосфиноксида (**2**) в присутствии каталитических количеств bpyCo(BF$_4$)$_2$ (10 мол. %) в условиях восстановления могут протекать с образованием 5 различных продуктов (**3**–**7**) в зависимости от условий проводимых реакций (схема 1).

3 – Алкинилфосфиноксиды
4 – R-алкан-1,2-бисфосфиноксиды
5 – Алкенилфосфиноксиды
6 – Алкенилфосфиноксиды
7 – Кетофосфонаты

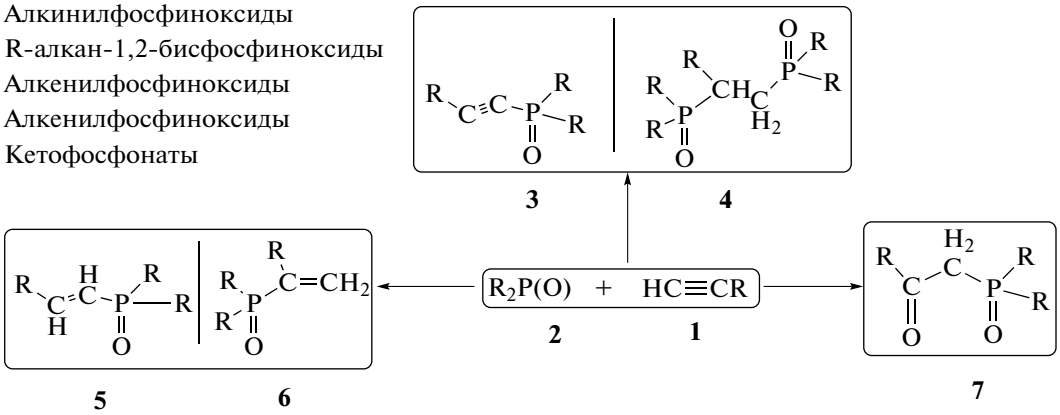


Схема 1. Спектр возможных продуктов взаимодействия терминальных ацетиленов и дифенилфосфиноксида в процессе электролиза в разных восстановительных условиях.

Ранее продукты (**3**–**8**) взаимодействия терминальных ацетиленов и дифенилфосфиноксида были получены другими методами с участием переходных металлов [33–37], и выделенные в настоящей работе продукты соответствуют им по своим характеристикам. Ниже подробно рассмотрено получение каждого из продуктов в условиях электролиза.

Образование R-этинилфосфиноксидов и бисфосфиноксидов

Совместное электрохимическое восстановление терминальных ацетиленов (**1а**–**1г**) и дифенилфосфиноксида в присутствии каталитических количеств bpyCo(BF$_4$)$_2$ (10 мол. %) в ацетонитриле в гальваностатическом режиме при использовании Et$_4$NBF$_4$ в качестве фонового электролита приводит к образованию соединений (**3** и **4**) при постоянно контролируемом потенциале катализа −1.50...−1.56 В (схема 2). Постоянство потенциала электролиза обуславливалось быстрой скоростью регенерации кобальтового катализатора, что позволило использовать данный режим при неизменном токе и потенциале одновременно. Для синтеза была выбрана ячейка с разделением катодного и анодного пространств, реагенты брались в эквимольных количествах. Мониторинг реакционной смеси проводился методом ЯМР ^{31}P-спектроскопии. В табл. 1 представлены выходы продуктов (**3** и **4**).

После пропускания 1 Ф электричества через реакционную смесь методом ЯМР ^{31}P-спектроскопии фиксируется образование R-этинил-фосфиноксида (**3**). При дальнейшем пропускании электричества в растворе реакционной смеси появляется осадок 1,2-бис(дифенилфосфино)этан P,P-диоксид (**4**), согласно данным ЯМР-спектроскопии, который может быть удален методом декантирования. Образование этого соединения (**4**) можно предотвратить добавлением TEMPO в реакционную смесь в процессе электросинтеза, что связано с ингибированием дальнейшей реакции (**3**) посредством связывания промежуточных радикалов. Следует отметить, что применение в качестве растворителя смеси ацетонитрила с тетрагидрофураном (1 : 2) в процессе электролиза образуется исключительно фосфорилированный ацетилен (**3**), а при проведении синтеза в диметилформамиде при использовании 2 эквивалентов дифенилфосфиноксида основным продуктом является 1,2-бис(дифенилфосфино)этан P,P-диоксид (**4**) (схема 2). Следует отметить, что при использовании 3-метилбутина-1 (**1г**) при любом соотношении исходных

реагентов бисфосфиноксид (**4**) не образуется. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси всегда наблюдается только один синглет δ_P = 11.0 м. д., относящийся к резонансу фосфора в *изо*-пропилацетилендифенилфосфиноксиде (**3г**). Совместный электролиз ди-*p*-толилфосфиноксида с фенилацетиленом и bpyCo$(BF_4)_2$ (10 мол. %) аналогично приводит к фенилацетилен-ди(*p*-толил)фосфиноксиду (**3д**).

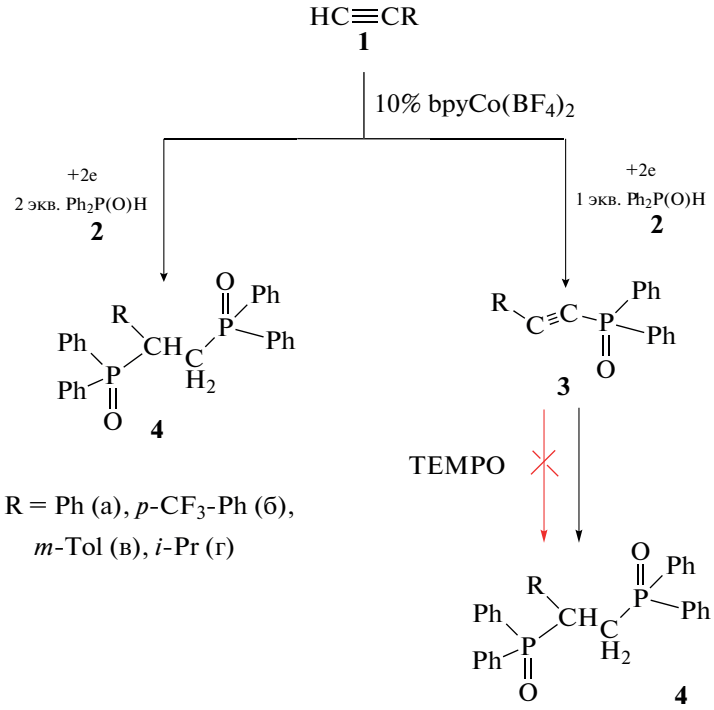


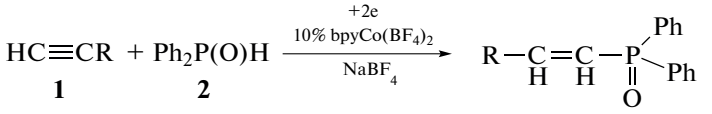
Схема 2. Фосфорилирование терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом в присутствии bpyCo$(BF_4)_2$ (10 мол. %) в условиях электровосстановления.

Таблица 1. Выходы выделенных продуктов совместных электролизов RC≡CH с различными заместителями и дифенилфосфиноксида при использовании определенных фоновых электролитов

№	R	Растворитель	Фоновая соль	Выход R-этинил-фосфиноксида, **3**, %	Выход 1,2-бис(дифенилфос-фино)-R-этан P,P-диоксида, **4**, %
1	Ph	CH_3CN	Et_4NBF_4	72	15
2	Ph	CH_3CN	Bu_4NBF_4	65	21
3	Ph	CH_3CN	Et_4NCl	68	13
4	Ph	CH_3CN	$NaBF_4$	0	0
5	Ph	ДМФА	Et_4NBF_4	20	70
6	Ph	CH_3CN/ТГФ	Et_4NBF_4	75	0
7	*m*-Tol	CH_3CN	Et_4NBF_4	64	28
8	*m*-Tol	CH_3CN	$NaBF_4$	0	0
9	*m*-Tol	ДМФА	Et_4NBF_4	16	75
10	*m*-Tol	CH_3CN/ТГФ	Et_4NBF_4	70	0
11	*p*-CF_3-Ph	CH_3CN	Et_4NBF_4	58	30
10	*p*-CF_3-Ph	CH_3CN	$NaBF_4$	0	0
11	*p*-CF_3-Ph	ДМФА	Et_4NBF_4	21	72
12	*i*-Pr	CH_3CN	Et_4NBF_4	74	0
13	*i*-Pr	CH_3CN	$NaBF_4$	0	0
14	*i*-Pr	ДМФА	Et_4NBF_4	65	0

Образование R-этенилфосфиноксидов

Реакция электровосстановительного фосфорилирования крайне чувствительна к условиям среды и может приводить к олефиновым продуктам. Ключевыми факторами образования таких соединений являются: наличие инертной атмосферы; вторым фактором выступает выбор фонового электролита. Согласно литературным данным [38], Na^+, как и K^+, способны образовывать гипервалентные комплексы с полуторными связями с кислородом фосфиноксида, также эти металлы могут образовывать ацетилиды [39], следовательно, эти процессы являются конкурирующими реакциями по отношению к реакции образования комплекса ацетилена с кобальтовым катализатором. Поэтому при использовании $NaBF_4$ в качестве фонового электролита для совместного электролиза терминальных ацетиленов и дифенилфосфиноксида в присутствии каталитических количеств комплекса $bpyCo(BF_4)_2$ образуются в большинстве случаев этенилпроизводные фосфиноксида (**5**) (схема 3), продукт присоединения против правила Марковникова. Образование продукта (**6**) (схема 1) было зафиксировано в минорных количествах согласно данным спектров ЯМР P^{31} реакционной смеси при использовании изо-пропилацетилена (**1г**). В качестве растворителей были использованы как ацетонитрил, так и ДМФА.



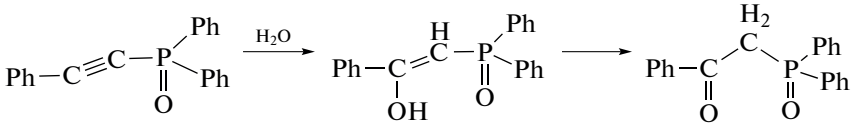
R = Ph, *m*-Tol, *i*-Pr

№	*R*	Выход *R*-этенил-фосфиноксида **5**, %
1	Ph (а)	64
2	*m*-Tol (б)	56
3	*i*-Pr (в)	68

Схема 3. Совместный электролиз терминального ацетилена и $Ph_2P(O)H$, приводящий к образованию фосфорилированного олефина при использовании $NaBF_4$ в качестве фонового электролита. CH_3CN.

Образование β-кетофенилацетилдифенилфосфиноксида

Было замечено, что в некоторых синтезах в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей появляется сигнал в области $\delta_P = 30$ м. д. Согласно литературным данным, в этой области спектра проявляются сигналы, соответствующие резонансу атома фосфора в кетофосфонатах [40]. Для получения таких соединений посредством восстановительного электросинтеза необходимо, чтобы в реакционной смеси присутствовала вода (схема 4). Достаточно взять недостаточно просушенную фоновую соль, чтобы произошло присоединение воды по кратной связи алкинилфосфиноксидов. Такая же ситуация наблюдается при попытке очистить продукты методом колоночной хроматографии на силикагеле. Вне зависимости от кислотности самого силикагеля, фосфорилированный ацетилен превращается в β-кетофосфонат. Впервые нами был получен данный продукт при очистке реакционной смеси после проведенного восстановительного электросинтеза фенилацетилена и дифенилфосфиноксида с кобальтовым катализатором от фонового электролита (Bu_4NBF_4) ввиду малой растворимости последнего в водной фазе.



3а **7а**

выход 100%

Схема 4. Присоединение воды к фенилэтинилдифенилфосфиноксиду **3а** с образованием β-кетофосфоната **7а**.

Аналогичные результаты дает добавление воды к реакционной смеси во время электролиза после пропускания как минимум 1 Ф электричества. Добавление воды в реакционную смесь до начала синтеза не дает таких результатов, поскольку вода восстанавливается достаточно рано. Установление механизма кобальтом-катализируемого кросс-сочетания комплексом современных физико-химических методов – ЭПР, ЯМР, вольтамперометрии и др. – является предметом дальнейших исследований.

Фосфорилирование ацетиленов в электроокислительных условиях

Учитывая тот факт, что ранее практически все электрокаталитические реакции фосфорилирования проводились в окислительных условиях [41–43], мы проанализировали такую возможность с исследуемыми партнерами сочетания. Были проведены совместные электролизы эквимолярных количеств дифенилфосфиноксида и фенилацетилена в окислительных условиях. Электролиз проводился в ячейке с разделением катодного и анодного пространств при постоянном перемешивании в атмосфере аргона без добавления фонового электролита в анодное пространство. В катодное пространство помещался насыщенный раствор тетрафторбората пиридиния. В качестве катализаторов были протестированы комплекс кобальта $bpyCo(BF_4)_2$, и ацетат никеля (10 мол. %). Электрохимическое окисление протекает с образованием единственного циклического продукта бензо[*b*]фосфолоксида (**8**) независимо от используемого катализатора (схема 5).

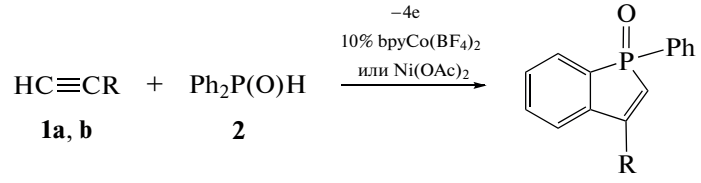


Схема 5. Совместный окислительный электросинтез ацетилена и дифенифосфиноксида в присутствии каталитических количеств $bpyCo(BF_4)_2$ (или $Ni(OAc)_2$) в ацетонитриле.

Механизм образования бензо[*b*]фосфолоксида (**8**), вероятнее всего, является радикальным на основании на литературных данных [37, 44], на первой стадии образуется радикал фосфорного реагента, с последующим присоединением ацетиленовой компоненты и замыканием в цикл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе был разработан препаративный одностадийный электрохимический метод фосфорилирования терминальных ацетиленов. Электролиз протекает в отсутствие специально добавленных восстановителей или окислителей при комнатной температуре. Найдено, что при совместном электрохимическом восстановлении дифенилфосфиноксида и терминального ацетилена в присутствии комплекса кобальта $bpyCo(BF_4)_2$ при соотношении исходных реагентов 1 : 1 в ацетонитриле образуется R-этинилдифенилфосфиноксид с областью выходов (65–75%). При проведении электролиза при двойном избытке дифенилфосфиноксида в ДМФА образуется только фенилэтан-бис(дифенилфосфиноксид). Показано влияние фоновой соли на образование конечного продукта электровосстановительного фосфорилирования терминальных ацетиленов. При использовании фоновых электролитов Et_4NBF_4, Bu_4NBF_4, Et_4NCl наблюдается образование R-этинил-дифенилфосфиноксидов. При наличии влаги в реакционной смеси образуются β-кетофосфиноксиды. При использовании $NaBF_4$ образуется исключительно R-этенил-дифенилфосфиноксид.

Совместное электрохимическое окисление дифенилфосфиноксида и фенилацетилена в присутствии каталитических количеств $bpyCo(BF_4)_2$, $Ni(OAc)_2$ приводит к циклическому продукту: бензо[*b*]фосфол оксиду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили дифенилфосфиноксид и ряд терминальных ацетиленов (**1 а–г**) (рис. 1). В качестве катализатора был выбран комплекс кобальта $bpyCo(BF_4)_2$. Электрохимические свойства исходных реагентов изучались методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**).

Циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате фирмы “BASi Epsilon”. В качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый электрод из стеклоуглерода

с площадью рабочей поверхности 8 мм^2. Электродом сравнения служила система $Ag/AgNO_3$ в MeCN, вспомогательным электродом – платиновая проволока диаметром 1 мм и длиной 10 мм. Измерения проводили в термостатируемой (25°C) трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Циклические вольтамперограммы соединений фиксировали в MeCN при концентрации субстрата 5 × × 10^{-3} моль л$^{-1}$ в 0.01 M растворе Bu_4NBF_4. Скорость линейной развертки потенциала 100 мВ/с.

Препаративные электролизы проводились с использованием источника постоянного тока Б5-49 в трехэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме при постоянном контроле потенциала рабочего электрода. Значение потенциала рабочего электрода фиксировалось при помощи вольтметра постоянного тока В7-27 относительно электрода сравнения – Ag/0.01 M $AgNO_3$, в ацетонитриле. Рабочий с площадью поверхности 20 см^2 и противоэлектрод с площадью поверхности 4 см^2 – платиновые пластины. Катодное и анодное пространство было разделено, в качестве диафрагмы использовалась керамическая пластинка с величиной пор 900 нм. В качестве фонового электролита использовались: Et_4NBF_4, Bu_4NBF_4, $NaBF_4$, Et_4NCl. Во время электролиза электролит перемешивался магнитной мешалкой.

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировались на мультиядерных спектрометрах Avance DRX 400 (Bruker) – 400 МГц, относительно внутреннего стандарта – сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя. Спектры ЯМР ^{31}P регистрировались на мультиядерных спектрометрах – 600 МГц. Спектры ИК регистрировались на спектрометре Vector 22 FT-IR (Bruker) с диапазоном волны 4000–400 см$^{-1}$. Масс-спектры ESI были записаны на спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в положительном режиме с капиллярным напряжением −4500 В.

Реактивы

Реактивы: $Ph_2P(O)H$ 97% CAS 4559-70-0, PhC≡CH, (*m*-Tol)C≡CH 97% CAS 766-82-5, 3-метилбутин-1 96% CAS 298-23-2, Et_4NBF_4, Bu_4NBF_4, $NaBF_4$, Et_4NCl.

В качестве растворителей использовались: ацетонитрил, ДМФА, EtOAc, $CHCl_3$. Катализатором выступал bpyCo$(BF_4)_2$.

Синтез катализатора

Катализатор получен по известной методике в виде желтых кристаллов [30]. К 3.41 г тетрафторбората кобальта $Co(BF_4)_2{\cdot}6H_2O$ в 100 мл этилового спирта при перемешивании по каплям добавляли 1.56 г 2,2'-бипиридила в 30–50 мл того же растворителя. Реакционная смесь перемешивалась при постоянной температуре (25°C) в течение суток до выпадения кристаллического осадка, который затем отфильтровывали, промывали ледяным этиловым спиртом. Полученный комплекс сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 2–3 сут при температуре 55°C, выход 95% [30].

Общая методика электросинтеза

В электрохимическую ячейку помещали 0.50 ммоля дифенилфосфиноксида, 0.50 ммоля терминального ацетилена и 0.05 ммоля бипиридил-тетрафторбората кобальта в 30 мл ацетонитрила, затем добавляется фоновый электролит. Электролиз вели с разделением анодного и катодного пространств при перемешивании магнитной мешалкой. Через электролит пропускали 2 Ф электричества из расчета на один моль исходного фосфорного агента (54 мА/ч). Линейная развертка потенциала – 60 мВ/с, синтез был проведен в электровосстановительных условиях. По окончании электролиза реакционную смесь упаривали на роторном испарителе. Остаток очищался промыванием растворителями, в которых малорастворим фоновый электролит, Et_4NBF_4 – t-BuOH, Bu_4NBF_4 – H_2O, $NaBF_4$ – $CHCl_3$, Et_4NCl – $CHCl_3$, или очищали на хроматографической колонке с силикагелем (элюент гексан/этилацетат 60/40). Для получения ß-кето-R-ацетилдифенилфосфиноксидов (**7**) в реакционную смесь добавляли несколько капель воды.

Фенилэтинил-дифенилфосфин оксид 3а [45], 0.11 г (72%), белый порошок, т. пл. 92°C. Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN, δ): 7.89-7.84 (м, 4H), 7.73 (т, J = 7.27 Гц, 2H), 7.63–7.60 (м, 4H), 7.56–7.52 (м, 5H) м. д. Спектр ЯМР ^{13}C NMR (500 MHz, CD_3CN, δ): 136.7, 132.4, 132.0, 131.6, 129.0, 128.5, 124.7, 105.4, 81.7 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (CD_3CN, δ): 11.2 м. д. УФ-спектр (CH_3CN, λ): 254 и 2264 нм. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2188см$^{-1}$ ESI-MS: m/z = 303.05 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 79.47, H 4.96, P 10.26. $C_{20}H_{15}OP$. Найдено (%): C 76.61, H 4.74, P, 10.38.

***p*-Трифторфенилэтинил-дифенилфосфин оксид 3б** [46], 0.11 г (58%), белый порошок. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.98–7.87 (м, 4H), 7.73 (д, J = 7.45 Гц, 2H), 7.69 (д, J = 7.64 Гц, 2H), 7.53–7.45 (м, 6H) м. д. Спектр ЯМР ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$, δ): 132.87, 132.54, 131.20, 128.77, 126.67, 125.74, 124.94, 103.04, 85.71 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ): 11.6 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2186 см$^{-1}$ ESI-MS: m/z = 371.00 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 68.11, H 3.78, P 8.38. $C_{21}H_{14}F_3OP$. Найдено (%): C 67.81, H 3.53, P 8.49.

***m*-Толилэтинил-дифенилфосфин оксид 3в** [46], 0.10 г (64%), белый порошок, т. пл. 150–152°C.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.83–7.80 (м, 4H), 7.56–7.52 (м, 6H), 7.48 (с, 1H), 7.34 (д, J = 7.65 Гц, 1H), 7.01–6.95 (м, 2H), 2.35 (с, 3H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ): 11.9 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2178 см$^{-1}$ ESI-MS: m/z = 317.02 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 79.74, H 5.38, P 9.81. $C_{21}H_{17}OP$. Найдено (%): C 79.53, H 5.13, P, 9.98.

3-Метил-бутин-1-ил-дифенилфосфин оксид 3г, 0.098 г (74%), светло-желтый порошок, т. пл. 123–124°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.75 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.72 (д, J = 7.89 Гц, 2H), 7.44 (т, J = 7.20 Гц, 2H), 7.37–7.32 (м, 4H), 3.09 (м, 1H), 1.21 (д, J = = 6.92 Гц, 6H) м.д. Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ = = 11.3 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2184 см$^{-1}$. ESI-MS: m/z = 269.04 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 76.12, H 6.34, P 11.57. $C_{17}H_{17}OP$. Найдено (%): C 75.91, H 6.19, P, 11.68.

Фенилацетилен-ди(*p*-толил)фосфиноксид (3д) [45], 0.12 г (73%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CHCl_3$, δ): 7.81–7.77 (м, 2H), 7.68–7.65 (m, 3H), 7.43 (д, J = 10.6 Гц, 4H), 7.37 (д, J = 9.8 Гц, 4H), 2.41 (s, 6H). ЯМР ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): 144.5, 132.8 , 131.9, 130.6, 130.4, 129.7, 128.5, 120., 104.3, 86.2, 21.6. Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$, δ): s 10.9 м. д. Спектр ИК(KBr, табл., ν): 2187см$^{-1}$. ESI-MS: m/z = 331.00 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 80.00, H 5.76, P 9.39. $C_{22}H_{19}OP$. Найдено (%): C 79.89, H 5.78, P, 9.56.

(1-Фенилэтан-1,2-диил)-бис(дифенилфосфин оксид) 4а [47], 0.17 г (70%), белый кристаллический порошок. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ): 8.06–8.02 (м, 2H), 7.55–7.46 (м, 5H), 7.46–7.43 (м, 1H), 7.36–7.32 (м, 7H), 7.18–7.15 (м, 3H); 7.15–7.13 (м, 4H), 6.85–6.80 (м, 3H), 4.31–4.24 (м, 1H), 3.16–3.11 (м, 1H), 2.86–2.78 (м, 1H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C NMR (500 MHz, ДМСО-d_6, δ): 133.5, 132.1, 131.8, 131.5, 130.9, 129.0, 128.7, 128.6, 29.7, 28.4 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО-d_6, δ): 35.7, 30.49 (дд, J_{PP} = 46.7 Гц) м. д. MALDI: 506.11$[M]^+$. Рассчитано (%): C 75.89, H 5.53, P 12.25. $C_{32}H_{28}O_2P_2$. Найдено (%): C 75.71, H 5.39, P, 12.38.

(1-*p*-Трифторметилфенилэтан-1,2-диил)-бис(дифенилфосфин оксид) 4б [47], 0.20 г (72%), белый кристаллический порошок. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ): 8.08–8.06 (м, 2H), 7.60–7.54 (м, 5H), 7.46–7.45 (м, 1H), 7.45–7.38 (м, 4H), 7.29–7.20 (м, 8H); 7.06–7.05 (м, 4H), 4.41–4.36 (м, 1H), 3.17–3.11 (м, 1H), 2.89–2.80 (м, 1H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО-d_6, δ): 34.4, 29.2 (дд, J_{PP} = 45.9 Hz) м.д. Спектр ЯМР ^{19}F (ДМСО-d_6, δ) –62.19 м. д. MALDI: 574.13$[M]^+$. Рассчитано (%): C 68.99, H 4.70, P 10.80. $C_{33}H_{27}F_3O_2P_2$. Найдено (%): C 68.74, H 4.59, P, 10.98.

(1,2-Дифенилэтан-1,2-диил)бис(дифенилфосфин оксид) 4в [48], 0.24 г (82%), белый кристаллический порошок. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ): 8.01–7.96 (м, 8H), 7.56–7.52 (м, 12H), 7.36–7.32 (м, 4H), 7.23–7.15 (м, 6H), 3.15 (дд, J = 7.05 и 12.2 Гц, 2H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО-d_6, δ): 36.1, 30.5 (дд, J_{PP} = 46.9 Hz) м. д. MALDI: 582.18$[M]^+$. Рассчитано (%): C 78.35, H 5.50, P 10.65. $C_{38}H_{32}O_2P_2$. Найдено (%): C 78.14, H 5.35, P, 10.74.

Фенилэтенил-дифенилфосфиноксид (5а) [49], 0.097 г (64%), желтый кристаллический порошок, т. пл. 167–170°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): δ 7.88–7.76 (м, 4H), 7.61–7.53 (м, 5H), 7.455–7.45 (м, 6H), 7.30 (д, J = 6.02 Гц, 1H), 6.86 (дд, J = 17.10 Гц, 1H) м. д. Спектр ЯМР ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$, δ): 149.7, 145.4, 132.6, 132.1, 131.7, 131.5, 130.8, 129.0, 128.7, 128.6, 127.6, 126.9, 119.3, 118.4 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ): с 22.1 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 1680 см$^{-1}$. ESI-MS: m/z = 305.05 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 78.94, H 5.59, P 10.20. $C_{20}H_{17}OP$. Найдено (%): C 78.69, H 5.49, P, 10.46.

(*m*-Толил)-этенил-дифенилфосфиноксид (5б) [49], 0.092 г (56%), желтый порошок, т. пл. 173–175°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.78–7.71 (м, 4H), 7.58–7.56 (м, 6H), 7.58 (с, 1H), 7.44 (д, J = 7.88 Гц, 1H), 7.02–6.94 (м, 2H), 2.43 (с, 3H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ): с 22.8 м.д. ИК спектр (KBr, табл., ν): 1668 см$^{-1}$. ESI-MS: m/z = 305.05 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 79.24, H 5.97, P 9.75. $C_{21}H_{19}OP$. Найдено (%): C 78.69, H 5.49, P, 10.46.

3-Метил-бутенилдифенилфосфиноксид (5в), 0.09 г (68%), желтый порошок, т. пл. 120°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.52–7.40 (m, 10H), 7.38 (d, J = = 7.6, Гц, 1H), 7.17 (d, J = 18.4 Гц, 1H), 3.24 (м, 1H), 1.18 (д, J = 7.12 Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$, δ): 24 м. д. Спектр ИК 1672 см$^{-1}$. Рассчитано (%): C 75.55, H 7.03, P 11.48. $C_{17}H_{19}OP$. Найдено (%): C 75.34, H 6.83, P, 11.37.

β-Кетофенилацетилдифенилфосфиноксид (7а) [50], белый кристаллический порошок, т. пл. 130–132°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 8.32–8.26 (м, 2H), 7.81–7.77 (м, 6H), 7.48–7.42 (м, 5H), 7.43–7.38 (м, 2H), 4.08 (д, J = 15.2 Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ): 32.63 м.д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 1762 см$^{-1}$. Рассчитано (%): C 75.00, H 5.31, P 9.69. $C_{20}H_{17}O_2P$. Найдено (%): C 74.84, H 5.18, P, 9.61.

3-Метил-бутанон-2-дифенилфосфиноксид (7б) [50], белый кристаллический порошок, т. пл. 63–65°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ): 7.82–7.74 (м, 4H), 7.58–7.54 (м, 2H), 7.52–7.43 (м, 4H), 3.76 (д, J = = 15.0 Гц, 2H), 3.53 (м, 1H), 1.14 (d, J = 6.98 Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ): 29.25 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 1756 см$^{-1}$. ESI-MS: m/z = 287.00 $[M + H]^+$. Рассчитано (%): C 71.33, H 6.64, P 10.84. $C_{17}H_{19}O_2P$. Найдено (%): C 71.23, H 6.47, P10.74.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00017).

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao, Y.-L., Wu, G.-J., Li, Y., Gao, L.-X., & Han, F.-S., [$NiCl_2$(dppp)]-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Halides with Dialkyl Phosphite, Diphenylphosphine Oxide, and Diphenylphosphine, *Chemistry – A Europ. J.*, 2012, vol. 18, no. 31, p. 9622.
2. Hamel, M., Lecinq, M., Gulea, M., & Kozelka, J., Ortho-(methylsulfanyl)phenylphosphonates and derivatives: Synthesis and applications as mono- or bidentate ligands for the preparation of platinum complexes, *J. Organometallic Chem.*, 2013, vol. 745–746, p. 206.
3. Snee, P.T., Somers, R.C., Nair, G., Zimmer, J.P., Bawendi, M.G., & Nocera, D.G., A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no.41, p. 13320.
4. Paine, R.T., Bond, E.M., Parveen, S., Donhart, N., Duesler, E.N., Smith, K.A., & Nöth, H., Synthesis and Coordination Properties of 1-(Diphenylphosphine oxide)-1-(2'-pyridylN-oxide)-3-(diphenylphosphine oxide)propane, *Inorganic Chem.*, 2002, vol. 41, no. 2, p. 444.
5. Alguacil, F.J. and Alonso, M., Transport of cadmium from a mixture of HCl and H_3PO_4 using phosphine oxides (Cyanex 921 and Cyanex 923) as carriers: the influence of the membrane diluents (Exxsol D100 and Solvesso 100), *Hydrometallurgy*, 2002, vol. 74, no. 3–4, p. 195.
6. Khrizanforova, V., Khrizanforov, M., Gryaznova, T., and Budnikova, Y., Electrochemical Approaches to Phenylphosphine Oxide Derivatives Synthesis, *ECS Transactions*, 2016, vol. 72, no. 29, p. 35.
7. Dvorko, M.Y., Glotova, T.E., Ushakov, I.A., and Gusarova, N.K., Reaction of secondary phosphine oxides with acylacetylenes, *Russ. J. Organic Chem.*, 2010, vol. 46, no. 4, p. 485.
8. Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., and Lin, Y., Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends in Biotechnol.*, 2011, vol. 29, no. 5, p. 205.
9. Subhan, M. A., Hasegawa, Y., Suzuki, T., Kaizaki, S., and Shozo, Y., Remarkable chiral and luminescent properties of novel Yb(III) and Eu(III) complexes containing BINAPO ligand, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, vol. 362, no. 1, p. 136.
10. Hayashi, Y., Matano, Y., Suda, K., Kimura, Y., Nakao, Y., and Imahori, H., Synthesis and Structure-Property Relationships of 2,2-Bis(benzo[b]phosphole) and 2,2-Benzo[b]phosphole-Benzo[b]heterole Hybrid π-Systems, *Chemistry – A Europ. J.*, 2012, vol. 18, no. 50, p. 15972.
11. Shen, Y., Zheng, J., Xin, Y., Lin, Y., & Qi, M., Synthesis of perfluoroalkylated heterocyclic phosphonates, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1*, 1995, no. 8, p. 997.
12. Ruder, S.M. and Norwood, B.K., Cycloaddition of Enamines with Alkynylphosphonates. A Route to Functionalized Medium Sized Rings, *Tetrahedron Lett.*, 1994, vol. 35, p. 3473.
13. Lecerclé, D., Sawicki, M., and Taran, F., Phosphine-Catalyzed α-P-Addition on Activated Alkynes: A New Route to P–C–P Backbones, *Organic Letters*, 2006, vol. 8, no. 19, p. 4283.
14. Syam Prasad, G., Manjunath, M., Kishore Kumar Reddy, K.R., Sarathi Reddy, O.V., and Suresh Reddy, C., Synthesis and antibacterial activity of new aryl/alkyl phosphonates via Michaelis-Arbuzov rearrangement, *ARKIVOC*, 2006, vol. 16, p. 128.
15. Meziane, D., Hardouin, J., Elias, A., Guenin, E., and Lecouvey, M., Microwave Michaelis-Becker synthesis of diethyl phosphonates, tetraethyl diphosphonates, and their total or partial dealkylation, *Heteroatom Chem.*, 2009, vol. 20, no. 6, p. 369.
16. Vu, A. P., Shaffer, E. A., Byington Congiardo, L. K., and Knight, D. A., The Michaelis–Becker Reaction in Phosphonium and Imidazolium Ionic Liquids, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2010, vol. 185, no. 9, p. 1845.
17. Gao, Y., Wang, G., Chen, L., Xu, P., Zhao, Y., Zhou, Y., & Han, L.-B., Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Terminal Alkynes with H-Phosphonates Leading to Alkynylphosphonates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, vol.131, no. 23, p. 7956.
18. Gulykina, N.S., Dolgina, T.M., Bondarenko, G.N., & Beletskaya, I.P., Hydrophosphorylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Palladium, *Russ. J. Organic Chem.*, 2003, vol. 39, no. 6, p. 797.
19. Zhang, H., Zhang, X.-Y., Dong, D.-Q., and Wang, Z.-L., Copper-catalyzed cross-coupling reactions for C–P bond formation, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 65, p. 52824.
20. Didehban, K., Vessally, E., Hosseinian, A., Edjlali, L., and Khosroshahi, E. S., Nanocatalysts for C–Se cross-coupling reactions, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 1, p. 291.
21. Nejati, K., Ahmadi, S., Nikpassand, M., Kheirollahi Nezhad, P. D., and Vessally, E., Diaryl ethers synthesis: nano-catalysts in carbon-oxygen cross-coupling reactions, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 34, p. 19125.
22. Hosseinian, A., Mohammadi, R., Ahmadi, S., Monfared, A., and Rahmani, Z., Arylhydrazines: novel and versatile electrophilic partners in cross-coupling reactions, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 59, p. 33828.
23. Zhang, J.-Q., Chen, T., Zhang, J.-S., & Han, L.-B., Silver-Free Direct Synthesis of Alkynylphosphine Oxides via spC–H/P(O)–H Dehydrogenative Coupling Catalyzed by Palladium, *Organic Letters*, 2017, vol. 19, no. 17, p. 4692.
24. Orita, A., Otera, J., Yang, X., Matsuo, D., Suzuma, Y., Fang, J.-K., and Hara, K., $Ph_2P(O)$ Group for Protection of Terminal Acetylenes, *Synlett*, 2011, no. 16, p. 2402.
25. Yang, J., Chen, T., Zhou, Y., Yin, S.-F., and Han, L.-B., Mechanistic Studies on the Palladium-Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling of P(O)–H Compounds with Terminal Alkynes: Stereochemistry and Reactive Intermediates, *Organometallics*, 2015, vol. 34, no. 20, p. 5095.
26. Liu, L., Wu, Y., Wang, Z., Zhu, J., and Zhao, Y., Mechanistic Insight into the Copper-Catalyzed Phos-

phorylation of Terminal Alkynes: A Combined Theoretical and Experimental Study, *J. Organic Chem.*, 2014, vol. 79, no. 15, p. 6816.

27. Chen, X., Li, X., Chen, X.-L., Qu, L.-B., Chen, J.-Y., Sun, K., and Zhao, Y.-F., A one-pot strategy to synthesize β-ketophosphonates: silver/copper catalyzed direct oxyphosphorylation of alkynes with H-phosphonates and oxygen in the air, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no. 18, p. 3846.
28. Zhang, J.-S., Zhang, J.-Q., Chen, T., and Han, L.-B., t-BuOK-mediated reductive addition of P(O)–H compounds to terminal alkynes forming β-arylphosphine oxides, *Organic & Biomolec. Chem.*, 2017, vol. 15, no. 26, p. 5462.
29. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе. Электрокаталитическое восстановление органических галогенидов под действием комплекса кобальта с 2,2'-бипиридилом. *ЖОХ*. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 1538.
30. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Кинетические закономерности электрохимического восстановления органических галогенидов под действием комплексов кобальта с 2,2'-бипиридилом. *ЖОХ*. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 258.
31. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Электро-каталитическое восстановление органических галогенидов под действием комплекса кобальта с 2,2'-бипиридилом. *Изв. Акад. наук*. 2002. Т. 51. № 9. С. 1562.
32. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Электро-химическое восстановление комплексов кобальта и никеля с лигандами, стабилизирующими металл в низкой степени окисления. *Изв. Акад. наук*. 2003. Т. 52. № 7. С. 1423.
33. Zhang, J.-Q., Chen, T., Zhang, J.-S., and Han, L.-B., Silver-Free Direct Synthesis of Alkynylphosphine Oxides via spC–H/P(O)–H Dehydrogenative Coupling Catalyzed by Palladium, *Organic Lett.*, 2017, vol. 19, no. 17, p. 4692.
34. Zhang, P., Zhang, L., Gao, Y., Xu, J., Fang, H., Tang, G., & Zhao, Y., Copper-catalyzed tandem phosphination–decarboxylation–oxidation of alkynyl acids with H-phosphine oxides: a facile synthesis of β-ketophosphine oxides, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no. 37, p.7839.
35. Gulyukina, N.S., Dolgina, T.M., Bondarenko, G.N., Beletskaya, I.P., Bondarenko, N.A., Anri, Zh.-K., Lavern', D., Ratovelomanana-Vidal', V., and Zhene, Zh.-P, Hydrophosphorylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Palladium, *Zh. Org. Khim*. 2003, vol.38, p. 600.
36. Yang, J., Chen T, Zhou Y, Yin S, and Han L-B., Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes with Secondary Phosphine Oxides, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 3549.
37. Hu, G., Zhang, Y., Su, J., Li, Z., Gao, Y., and Zhao, Y., Ag-mediated cascade decarboxylative coupling and annulation: a convenient route to 2-phosphinobenzo[b]phosphole oxides, *Organic & Biomolec. Chem.*, 2015, vol. 13, no. 30, p. 8221.
38. Zhang, J.-S., Zhang, J.-Q., Chen, T., and Han, L.-B., t-BuOK-mediated reductive addition of P(O)–H compounds to terminal alkynes forming β-arylphosphine oxides, *Organic & Biomolec. Chem.*, 2017, vol. 15, no. 26, p. 5462.
39. Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., vol. 1, N. *Y.*, 1978, p. 192–193.
40. Zeng, Y.-F., Tan, D.-H., Lv, W.-X., Li, Q., and Wang, H., Silver-Catalyzed Aerobic Oxidative Decarboxylative Coupling of Arylpropiolic Acids with H-Phosphine Oxides: Mild and Facile Synthesis of β-Oxophosphine Oxides, *Europ. J. Organic Chem.*, 2015, vol. 20, p. 4335.
41. Budnikova, Y.H., Dolengovsky, E.L., Tarasov, M.V., and Gryaznova, T.V., Recent advances in electrochemical C–H phosphorylation, *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, p. 1054116.
42. Gryaznova, T.V., Nikanshina, E.O., Fayzullin, R.R., Islfmov, D.R., Tarasov, M.V., Kholin, K.V., and Budnikova, Y.H., EPR-electrochemical monitoring of P–C coupling: Towards one-step electrochemical phosphorylation of acridine, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 428, p. 140946.
43. Yurko, E.O., Gryaznova, T.V., Kholin, K.V., Khrizanforova, V.V., and Budnikova, Y.H., External oxidant-free cross-coupling: Electrochemically induced aromatic C–H phosphonation of azoles with dialkyl-: H-phosphonates under silver catalysis, *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, no. 1, p. 190.
44. Khrizanforova, V.V., Kholin, K.V., Khrizanforov, M.N., Kadirov, M.K., and Budnikova, Y.H., Electrooxidative CH/PH functionalization as a novel way to synthesize benzo[: B] phosphole oxides mediated by catalytic amounts of silver acetate, *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 2, p. 930.
45. Hongjie, R., Ling-Guo, Me., Hailong, Xu, Yuqing, L., and Lei, W., Additive-free coupling of bromoalkynes with secondary phosphine oxides to generate alkynylphosphine oxides in acetic anhydride, *Organic and Biomolec. Chem.*, 2020, vol. 18, no. 6, p. 1087.
46. Jia, Y., Tieqiao, C., Yongbo, Z., Shuangfeng, Y., and Li-Biao, H., Palladium-catalyzed dehydrogenative coupling of terminal alkynes with secondary phosphine oxides, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no.17, p. 3549.
47. Guo, H., Yoshimura, A., Chen, T., Saga, Y., and Han, L.-B., Air-induced double addition of P(O)–H bonds to alkynes: a clean and practical method for the preparation of 1,2-bisphosphorylethanes, *Green Chem.*, 2017, vol. 19(6), p. 1502.
48. Khachatryan, R.A., Sayadyan, S.V., Grigoryan, N.Yu., and Indzhikyan, M.G., Synthesis of tetriary phosphines and phosphine oxides by nucleophilic addition reactions using interfacial catalysts or superbasic media, *J. general chem. USSR*, 1988, vol. 58, no. 11, p. 2197.
49. Juhász, K., Varga, B., Bagi, P., and Hell, Z., Heterogeneous Catalytic Method for the Copper(II)-Catalysed Addition of H-Phosphinates and Secondary Phosphine Oxides to Phenylacetylene, *Catal. Lett.*, 2022, vol. 152, p. 1100.
50. Liu, B., Song, Q., Liu, Z., and Wang, Z., Silver-Catalyzed Oxyphosphorylation of Unactivated Alkynes, *Adv. Synth.Catal.*, 2021, vol. 363, p. 3214.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 726–734

УДК 544.6;621.355

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНАТА ЛИТИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЭРБИЕМ, В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 2023 г. П. В. Корнев[a, b, *], Т. Л. Кулова[a], А. А. Кузьмина[a], А. М. Скундин[a, **], Е. В. Чиркова[a], Е. С. Кошель[c], В. М. Климова[d]

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

[b] *ОАО "Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова", Транспортный проезд, 1г, Красноярск, 660123 Россия*

[c] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия*

[d] *АО "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара", ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия*

**e-mail: pas-kornev@rambler.ru*

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

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.
После доработки 21.02.2023 г.
Принята к публикации 25.02.2023 г.

Оценено влияние допирования титаната лития эрбием на возможность обратимого внедрения лития в широком диапазоне потенциалов (от 3.00 до 0.01 В относительно литиевого электрода). Допированный титанат лития был получен высокотемпературным твердофазным синтезом. Установлено, что допирование эрбием (так же, как и некоторыми другими лантаноидами) позволяет устойчиво циклировать титанат лития в широком диапазоне потенциалов, причем достигаемая разрядная емкость зависит от содержания допанта и максимальна при содержании 2% эрбия. При разряде в режиме 12 С достигнута удельная емкость 71 мА ч/г, что больше, чем при допировании другими лантаноидами.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анод, титанат лития, эрбий, допирование

DOI: 10.31857/S0424857023110099, **EDN:** TKFUPQ

ВВЕДЕНИЕ

Титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ рассматривается в настоящее время как перспективный анодный материал литий-ионных аккумуляторов, предназначенных, в частности, для систем возобновляемой энергетики. Обычно токообразующий процесс с участием титаната лития сводится к уравнению

$$Li_4Ti_5O_{12} + 3Li^+ + 3e \leftrightarrow Li_7Ti_5O_{12},$$

что соответствует теоретической удельной емкости 175 мА ч/г. Эта величина заметно меньше, чем теоретическая удельная емкость графита (372 мА ч/г), что является существенным недостатком титаната лития как электродного материала. Основные достоинства титаната лития связаны с тем, что исходный материал $Li_4Ti_5O_{12}$ и продукт реакции $Li_7Ti_5O_{12}$ изоструктурны, их параметры кристаллической решетки одинаковы, что обеспечивает замечательную циклируемость и способность работать в форсированных режимах (до 60 С). Взаимная растворимость $Li_4Ti_5O_{12}$ и $Li_7Ti_5O_{12}$ очень мала. В результате при не слишком высоких токах нагрузки сосуществуют две несмешивающиеся фазы и на разрядной кривой наблюдается протяженный горизонтальный участок при потенциале 1.55 В относительно литиевого электрода. Обычно титанат лития циклируют в диапазоне потенциалов от 1 до 3 В (иногда от 1.5 до 2.5 В).

При более глубоком восстановлении (до потенциалов, близких к потенциалу литиевого электрода) возможно внедрение не 3, а 5 ионов лития, что увеличивает теоретическую удельную емкость до 292 мА ч/г[1]. Однако при таком глубоком литировании наступают необратимые структурные изменения, связанные с появлением $Li_9Ti_5O_{12}$, и емкость электрода быстро снижается при циклировании. Именно поэтому общепринято, что электроды на

[1] В [1] на основании расчетов из первых принципов показано, что стабильной формой является не $Li_9Ti_5O_{12}$, а $Li_{8.5}Ti_5O_{12}$, что соответствует теоретической емкости 262.5 мА ч/г.

основе $Li_4Ti_5O_{12}$ могут функционировать только в указанном выше интервале потенциалов 1–3 В. В то же время установлено, что электрохимические характеристики титаната лития сильно зависят от условий его синтеза (см., например, [2, 3]), и в некоторых случаях удается получать материал, способный циклироваться в диапазоне потенциалов от 3 до 0.01 В без значительной деградации.

Было установлено также, что допирование титаната лития в определенных случаях способствует некоторому повышению практической разрядной емкости и улучшению циклируемости (снижению деградации при циклировании), в частности именно за счет возможности расширения диапазона циклирования. Этот эффект наблюдался при допировании титаната лития галлием [4, 5], рутением [6, 7], фтором [8, 9], лантаном [9, 10] (в работе [9] описан титанат лития, допированный одновременно фтором и лантаном).

Допирование титаната лития редкоземельными элементами вызывает особый интерес. Очень много исследований было посвящено допированию титаната лития лантаном, однако в этом случае, как правило, не происходит простого замещения атомов титана на атомы лантана, а образуется твердый раствор титаната лантана–лития $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ с титанатом лития. Из других редкоземельных допантов можно упомянуть гадолиний [11–13], диспрозий [14, 15], самарий [16, 17], празеодим [18, 19], церий [20–23], неодим [24, 25] и европий [26, 27]. Следует отметить, что во всех упомянутых работах, кроме [27], допированные образцы титаната лития исследовались в диапазоне потенциалов 1–3 В, хотя в некоторых работах докладывалось о достигнутых разрядных емкостях, превышающих теоретическое значение 175 мА ч/г (например, [11, 14, 17, 25, 26]).

В настоящей работе исследовано влияние допирования титаната лития эрбием на его электрохимические характеристики применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах. В литературе допирование титаната лития эрбием не встречается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы титаната лития, допированного эрбием, синтезировали из коммерческих реактивов: порошок TiO_2 (рутил) “ос. ч.” со средним размером частиц 10 нм, карбонат лития (Li_2CO_3) “ос. ч.”, оксид эрбия (Er_2O_3) “ос. ч.” и азотная кислота (HNO_3) “ос. ч.”. Стехиометрическую смесь TiO_2 и Li_2CO_3 гомогенизировали на вибрационной дисковой мельнице RS 200 (“Retsch”, ФРГ) в течение 30 мин. Отдельно готовили раствор нитрата эрбия из оксида эрбия и азотной кислоты. Из этого раствора и гомогенизированной смеси TiO_2 и Li_2CO_3 готовили пасту, которую отжигали в корундовых лодочках в электропечи SNOL 6,7/1300 (Россия) при температуре 800°C, скорость нагрева при этом составляла 7°C/мин. Выдержка при температуре 800°C составляла 8 ч. Были приготовлены образцы с содержанием эрбия 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0%.

Для исследования морфологии образцов использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40. Фактическое содержание эрбия в образцах определяли методом дугового атомно-эмиссионного анализа с использованием спектрометра высокого разрешения “Гранд” (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance, Bruker (Германия). Для идентификации фаз использовали базы данных JCPDS-PDF2. Размеры кристаллитов оценивали с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA и TOPAS 4.2.

Электрохимические характеристики оценивали по гальваностатическим зарядным и разрядным кривым, полученным с использованием автоматизированного зарядно-разрядного измерительно-вычислительного комплекса АЗРИВК-50-10В (ОАО “Бустер”, Россия) в диапазоне плотностей тока от 20 до 3200 мА/г и по циклическим вольтамперомтерическим измерениям на потенциостате Р-20Х (Элинс, Россия) со скоростями развертки потенциала от 0.1 до 0.8 мВ/с. Измерения проводили в стандартных герметичных трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод (допированный эрбием титанат лития), вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития, накатанного на подложку из сетки из нержавеющей стали. В качестве электролита использовали 1 М $LiPF_6$ в эквиобъемной смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат. Все компоненты электролита были приобретены в компании Aldrich и имели квалификацию “Battery grade”. Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

Активную массу рабочего электрода готовили смешением 80% допированного титаната лития, 15% сажи (Timcall) и 5% связующего поливинилиденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. Активную массу гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 в течение 10 мин и наносили на подложку скальпелем. Электроды сушили при температуре 90°C в сушильном шкафу до полного удаления N-метилпирролидона, после чего электроды прессовали усилием 2 т/см^2 и повторно сушили в течение 8 ч в вакууме при температуре 130°C до полного удаления остатков воды. Масса активного компонента (допированного титаната лития) на электроде составляла в среднем 8 мг/см^2.

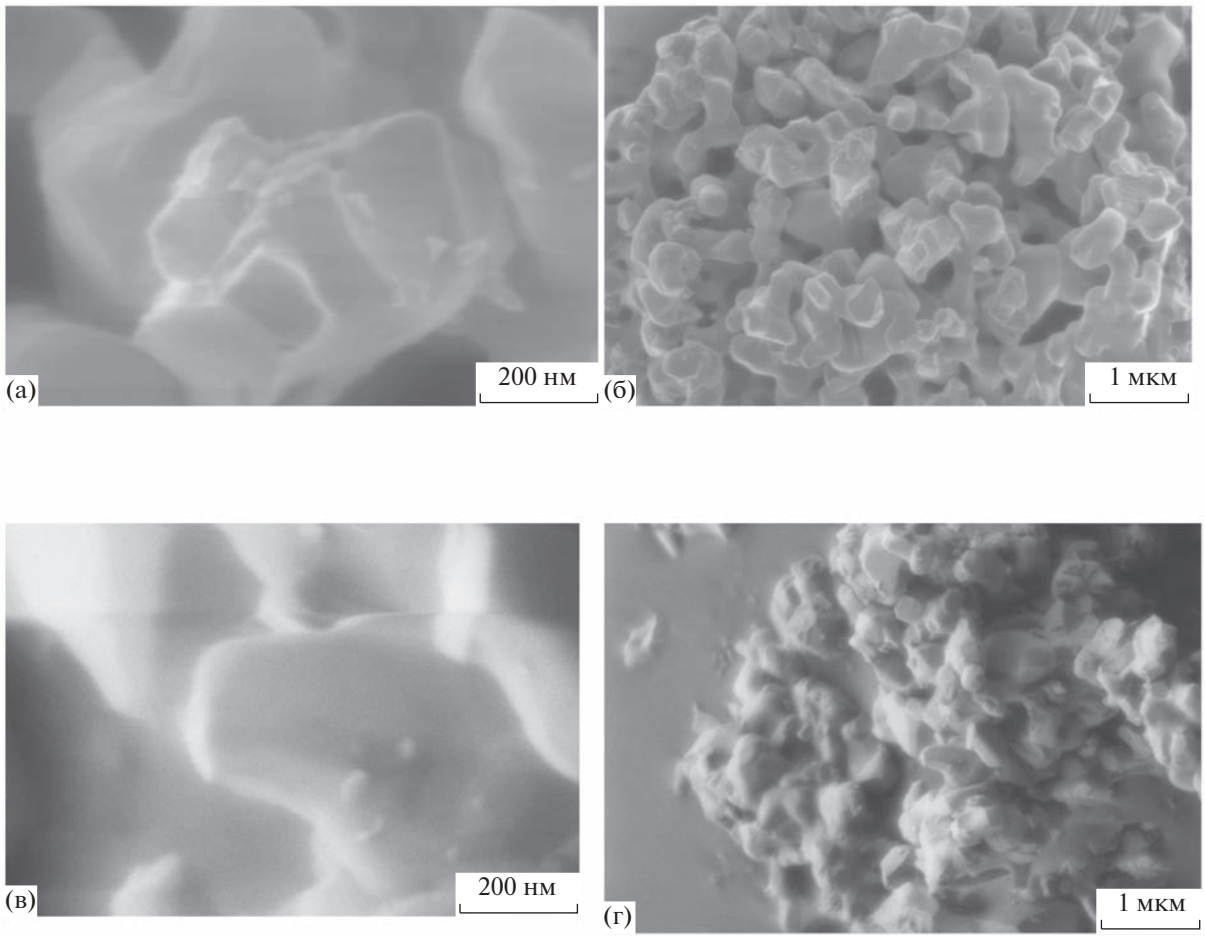


Рис. 1. Микроизображения в сканирующем электронном микроскопе для образцов с содержанием эрбия 0.5% (а и б) и 2% (в и г) при большом (а и в) и малом (б и г) увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-морфологические исследования. На рис. 1 приведены микрофотографии образцов допированного титаната лития с разным содержанием допанта (0.5 и 2%) при разных увеличениях.

Видно, что образцы состоят из вторичных частиц с довольно широким распределением по размеру, являющихся агломератами первичных частиц с характерным размером 100–300 нм (рис. 1б и 1г). Видно также, что изменение содержания эрбия практически не сказывается на морфологии частиц. В общем, морфология титаната лития, допированного эрбием, принципиально не отличается от морфологии недопированного титаната лития и титаната лития, допированного европием [27].

Таблица 1. Количественное содержание Er

Образец	Количественное содержание Er, %
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 0.5% Er	0.52
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 1.0% Er	0.92
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 1.5% Er	1.58
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 2.0% Er	2.04
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 2.5% Er	2.58
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 3.0% Er	3.00

Количественное содержание эрбия, определенное с помощью дугового атомно-эмиссионного анализа, представлено в табл. 1.

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов с содержанием эрбия 0.5 и 2% показаны на рис. 2. Как видно, дифрактограммы обоих образцов идентичны, таким образом, небольшое количество эрбия входит в структуру решетки титаната лития без каких-либо значительных структурных изменений, т.е. без образования индивидуальных фаз с Er. Для наглядности на рис. 2б представлен диапазон от 17° до 19° с максимальной интенсивностью рефлексов на плоскости (111). Небольшое смещение максимума свидетельствует о некотором уменьше-

нии параметра решетки с ростом степени допирования, что согласуется с выводами [5], полученными при допировании титаната лития галлием.

Дополнительно, структура $Li_4Ti_5O_{12}$ была уточнена полнопрофильным методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Malvern Panalytical Highscore Plus 4.8 [28]. В качестве исходной структуры $Li_4Ti_5O_{12}$ использовалась структура из БД ICSD #291148. В табл. 2 приведены размер параметра *a* кристаллической решетки $Li_4Ti_5O_{12}$ после уточнения методом Ритвельда.

Атомно-эмиссионный локальный анализ состава допированных образцов показал, что содержание допанта распределено по объему образцов несколько неравномерно, хотя это и не сказывается на кристаллической структуре.

Электрохимические исследования. Гальваностатические измерения. На рис. 3 приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые для образца с содержанием 0.5% эрбия, полученные при невысоких плотностях тока.

Кривые на рис. 3 характерны для допированного титаната лития. На кривых, полученных при малой плотности тока, выделяется характерный горизонтальный участок, соответствующий сосуществованию двух фаз – $Li_4Ti_5O_{12}$ и $Li_7Ti_5O_{12}$, т.е. протеканию процесса по двухфазному механизму. При катодном ходе (заряде) после прохождения этого горизонтального участка наблюдается протяженный участок спада потенциала, соответствующий внедрению дополнительного количества лития с образованием фазы переменного состава. При последующем анодном ходе (разряде) участок гальваностатической кривой до потенциала горизонтальной площадки описывается двумя почти линейными отрезками. Окончание анодной гальваностатической кривой (область потенциалов положительнее 1.57 В) выражается криволинейным участком, который соответствует существованию неравновесной фазы переменного состава. Похожая картина наблюдалась и для титаната лития, допированного европием [27].

Из рис. 3 следует, что при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов (от 3 до 0.01 В) электрод на основе титаната лития, допированного эрбием, не претерпевает существенных структурных изменений, т.е. способен к длительному циклированию.

Максимальная разрядная емкость для образца с содержанием эрбия 0.5%, зарегистрированная на первом цикле при плотности тока 20 мА/г (когда время разряда составляло более 9 ч), составила 181 мА ч/г или 69% от теоретической при литировании $Li_4Ti_5O_{12}$ до $Li_{8.5}Ti_5O_{12}$.

Увеличение плотности тока приводит к заметному изменению формы гальваностатической кривой, связанному с отклонениями от равновесия.

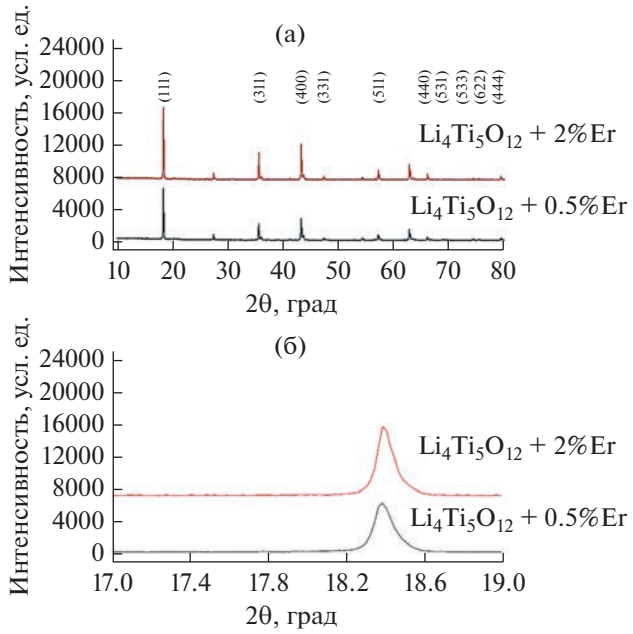


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с содержанием эрбия 0.5 и 2% в расширенном диапазоне (а) и в области с максимальной интенсивностью рефлексов на плоскости (111) (б).

С ростом плотности тока сокращается протяженность “двухфазного” участка, и он становится все более наклонным. В то же время деградация при циклировании уменьшается. Уже при плотности тока 200 мА/г гальваностатические кривые для первых пяти циклов практически сливаются (рис. 3в).

Характерно принципиальное отличие зарядной (катодной) гальваностатической кривой первого цикла при малой плотности тока от кривых для последующих циклов. Отличие состоит в определенной затрате электричества при потенциалах положительнее 1.57 В (около 25 мА ч/г) на протекание посторонних восстановительных процессов, природа которых не ясна. Именно эта затрата электричества представляет необратимую потерю емкости. Часть необратимой емкости приходится на более отрицательные потенциалы. Общая необратимая емкость первого цикла (разность между катодной и анодной емкостями) составила в данном случае 235 мА ч/г. По мере циклирования необратимая емкость заметно уменьшается, и при плотности тока 20 мА/г она составила 76, 57, 43 и 31 мА ч/г на втором, третьем, четвертом и пятом циклах.

Таблица 2. Размер параметра кристаллической решетки *a* (Å)

Образец	Параметр *a*, Å
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 0.5% Er	8.3602
$Li_4Ti_5O_{12}$ + 2% Er	8.3585

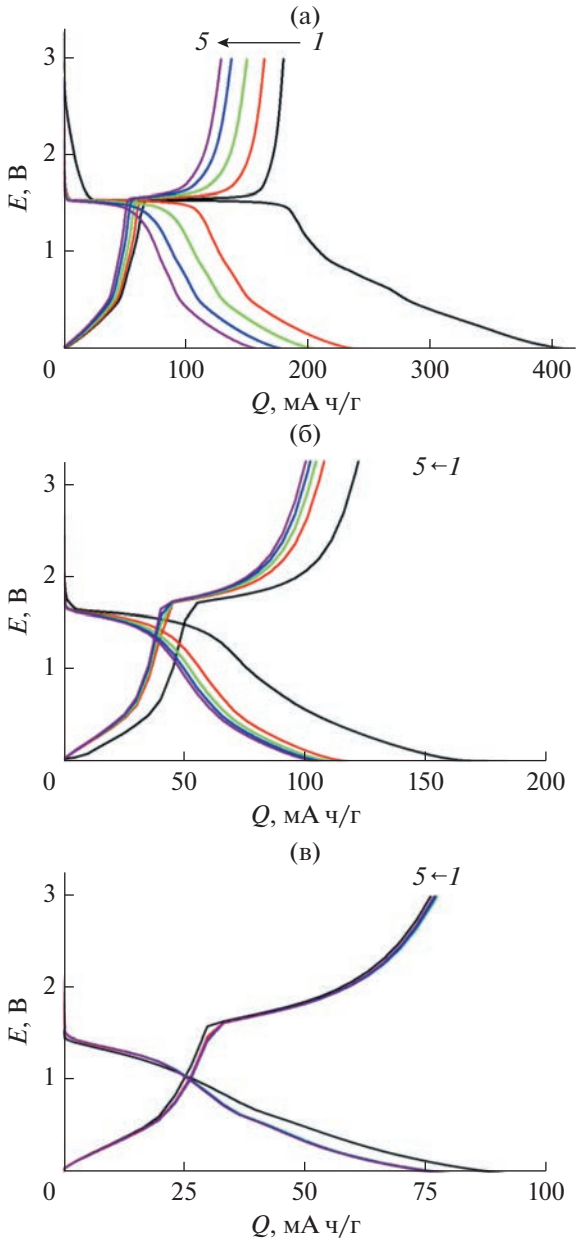


Рис. 3. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые образца с содержанием 0.5% эрбия, полученные при плотностях тока 20 (а), 100 (б) и 200 (в) мА/г.

Более наглядно влияние плотности тока на форму гальваностатической кривой для образца с содержанием эрбия 0.5% показано на рис. 4, где сопоставлены кривые второго цикла, полученные при плотностях тока 20, 100, 200, 400 и 800 мА/г.

Увеличение содержания эрбия в титанате лития приводит к заметному, но не качественному изменению гальваностатических кривых. В качестве примера на рис. 5 сопоставлены гальваностатические кривые при плотности тока 20 мА/г для образцов с содержанием эрбия 0.5, 1, 2 и 3%.

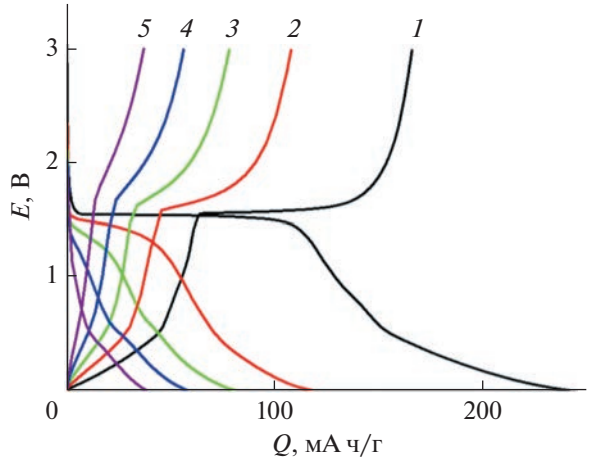


Рис. 4. Гальваностатические кривые второго цикла для образца с содержанием эрбия 0.5% при плотностях тока, мА/г: 20 (*1*), 100 (*2*), 200 (*3*), 400 (*4*) и 800 (*5*).

Принципиально влияние содержания эрбия сказывается на достигаемой емкости по внедрению лития и на зависимости этой емкости от плотности тока. Также заметно, что при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов (от 3 до 0.01 В) деградация электрода на основе титаната лития, допированного эрбием, зависит от содержания эрбия. Так минимальная деградация была зарегистрирована для титаната лития с 2% эрбия. Зависимость разрядной емкости от плотности тока для образцов с разным содержанием эрбия показана на рис. 6. Более наглядно зависимость разрядной емкости от содержания эрбия показана на рис. 7. Как видно, эта зависимость имеет максимум, соответствующий содержанию эрбия примерно 2%. Аналогичная зависимость была получена при исследовании титаната лития, допированного европием [27], где оптимальное содержания европия составило 1.6%.

Максимальная разрядная емкость, полученная в настоящей работе, соответствует первому циклу разряда образца с содержанием 2% эрбия, при плотности тока 20 мА/г. Эта величина оказалась равной 190 мА ч/г или 72% от теоретической емкости. Следовательно, даже режим C/13 еще очень далек от равновесных условий. При максимальной исследованной плотности тока 3200 мА/г (что соответствует режиму 12 C) на образце с содержанием 2% эрбия получена разрядная емкость 71 мА ч/г. В работе [27] для титаната лития, допированного европием с оптимальным содержанием допанта получена разрядная емкость 214 и 50 мА ч/г при тех же плотностях тока.

На рис. 8 зависимость емкости Q от плотности тока i для образцов с разным содержанием европия показана в билогарифмических координатах, что соответствует известному уравнению Пей-

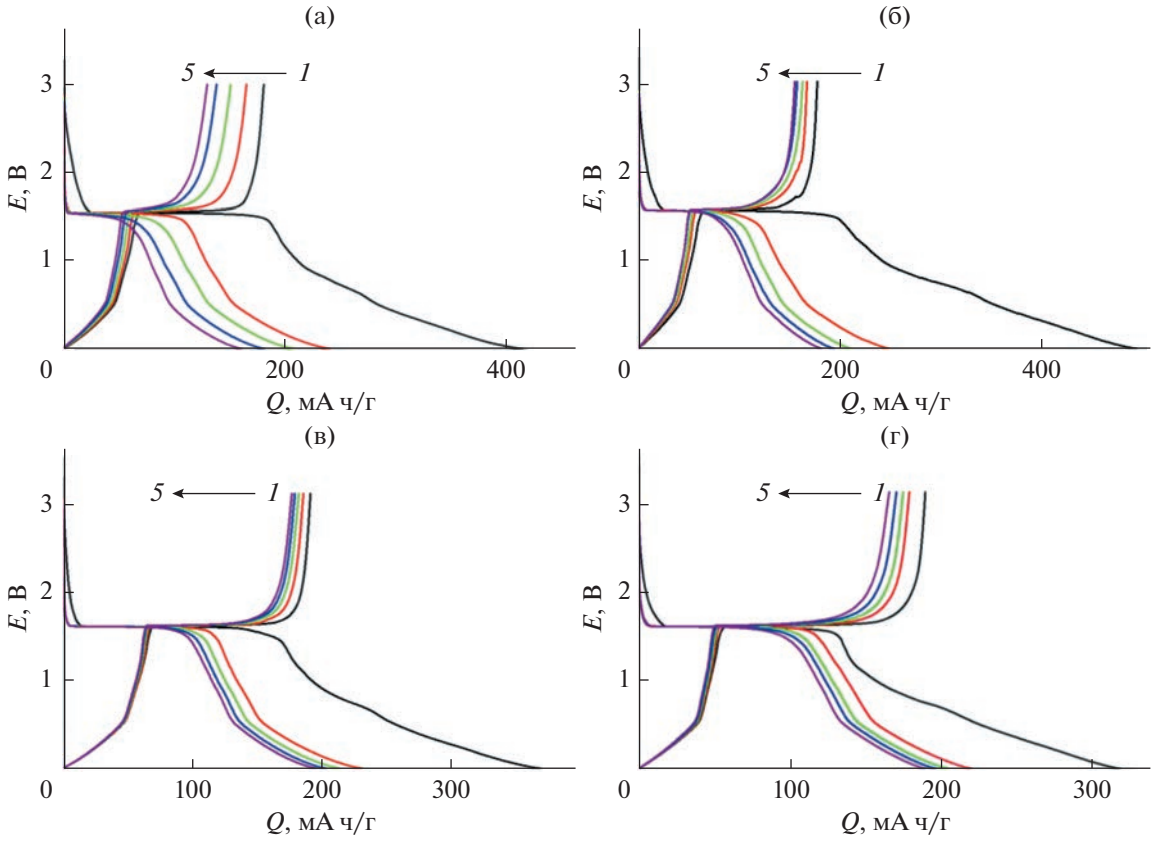


Рис. 5. Гальваностатические кривые при плотности тока 20 мА/г для образцов с содержанием эрбия 0.5 (а), 1 (б), 2 (в) и 3% (г).

керта $Q = ki^{-\alpha}$. Как видно, в данном случае уравнение Пейкерта не выполняется и зависимости на рис. 8 не линеаризуются.

Реально достигаемая разрядная емкость отличается от теоретического значения и это различие определяется поляризацией электрода, отражающей замедленность процесса и его отклонение от равновесных условий. Поляризация исследованных электродов зависит от содержания допанта, и эта зависимость симбатна зависимости емкости от

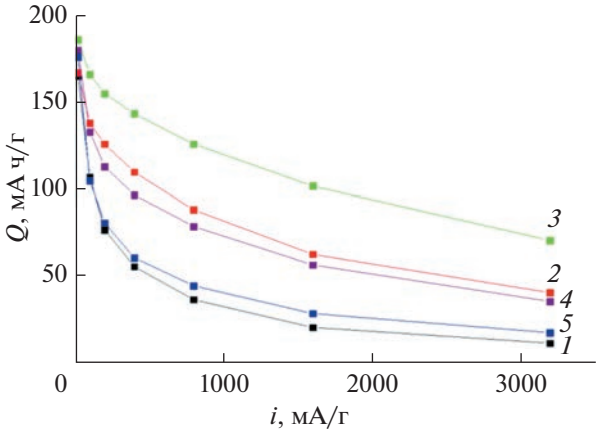


Рис. 6. Зависимость разрядной (анодной) емкости от плотности тока в гальваностатических измерениях для образцов с содержанием эрбия, %: 0.5 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 2.5 (*4*) и 3 (*5*).

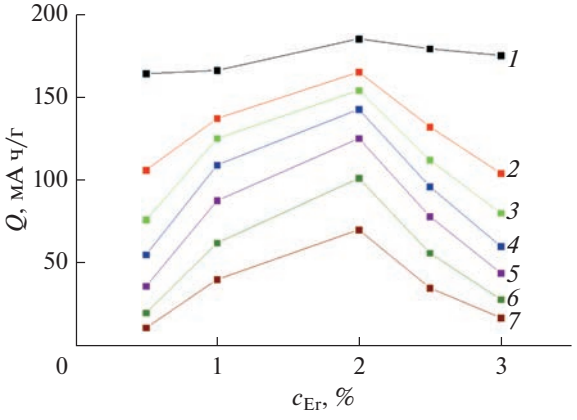


Рис. 7. Зависимость разрядной емкости образцов допированного эрбием титаната лития от содержания допанта в гальваностатических экспериментах при плотностях тока, мА/г: 20 (*1*), 100 (*2*), 200 (*3*), 400 (*4*), 800 (*5*), 1600 (*6*) и 3200 (*7*).

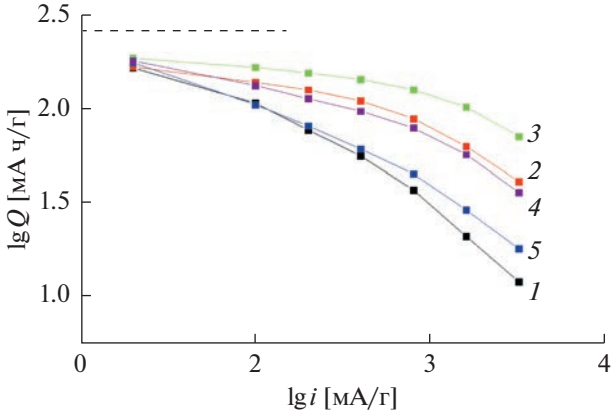


Рис. 8. Зависимость разрядной (анодной) емкости от плотности тока в гальваностатических измерениях для образцов с содержанием эрбия, %: 0.5 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 2.5 (*4*) и 3 (*5*) в билогарифмических координатах (проверка применимости уравнения Пейкерта). Пунктирная линия соответствует теоретической емкости при полном разряде $Li_{8.5}Ti_5O_{12}$.

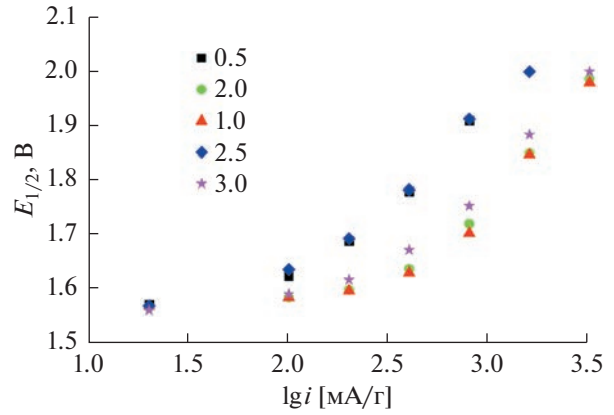


Рис. 9. Зависимость потенциала на половине разрядной кривой от плотности тока для образцов с содержанием эрбия, указанным в легенде.

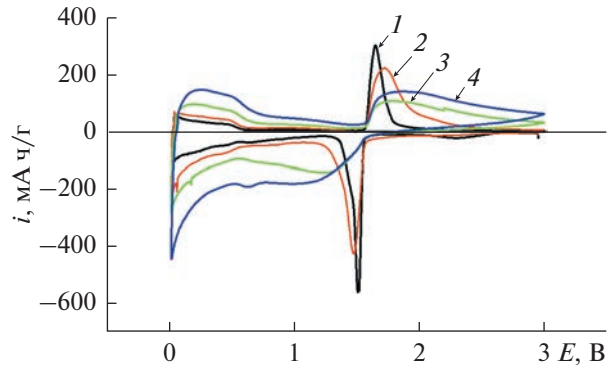


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы на электроде с содержанием эрбия 0.5%, полученные при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.4 (*3*) и 0.8 (*4*).

содержания допанта. С учетом сложного характера разрядных кривых удобным (и часто используемым) параметром является поляризация или потенциал в середине разрядной кривой, когда снято 50% доступной емкости. Зависимость потенциала середины разрядной кривой $E_{1/2}$ от плотности тока n полулогарифмических (тафелевских) координатах для образцов с разным содержанием эрбия показана на рис. 9. Как видно, для всех образцов выполняется формально уравнение Тафеля с практически одинаковым значением константы b – около 440 мВ/декаду, но с разными значениями константы a, порядок которых в зависимости от содержания допанта также симбатен порядку значений емкости. Точный физический смысл столь высокого значения константы b не ясен. В работе [27] доложены аналогичные данные для титаната лития, допированного европием.

Электрохимические исследования. Циклическая вольтамперометрия. Результаты циклических вольтамперометрических экспериментов, в целом, согласуются с результатами гальваностатического циклирования, но позволяют извлечь некоторую дополнительную информацию. Следует подчеркнуть, что циклические вольтамперограммы титаната лития, снятые в ограниченном диапазоне потенциалов 1–3 В, относительно просты в интерпретации. На них выделяются четкие анодный и катодный максимумы, соответствующие двухфазным плато на гальваностатических кривых. Циклические вольтамперограммы, снятые в широком диапазоне потенциалов (0.01–3 В) имеют намного более сложную форму. В качестве примера на рис. 10 приведены циклические вольтамперограммы на электроде из титаната лития с содержанием 0.5% эрбия, полученные при разных скоростях развертки потенциала.

Качественно кривые на рис. 10 сходны с кривыми, полученными на титанате лития, допированным фтором [8] и на титанате лития, допированным лантаном [10], но заметно отличаются от кривых, полученных на титанате лития, допированном галлием [5] и рутением [6].

Прежде всего следует отметить немонотонный характер изменения циклических вольтамперограмм с изменением скорости развертки потенциала (в отличие от данных [5]). На кривых выделяются анодный и катодный максимумы в окрестности потенциала 1.5 В, соответствующие извлечению и внедрению лития по двухфазному механизму, и широкая область потенциалов от 0.01 до 1.5 В, соответствующая внедрению лития с образованием твердых растворов. Интегрирование вольтамперограмм в соответствующих областях потенциалов позволяет рассчитать емкость, соответствующую каждой области. На рис. 11 показана зависимость анодной (разрядной) емкости однофазной

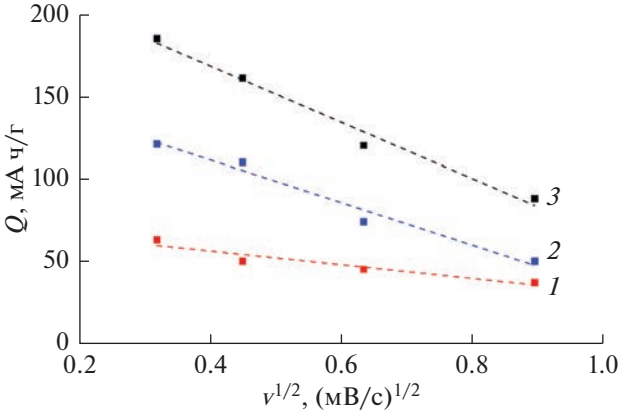


Рис. 11. Зависимость анодной емкости, соответствующей однофазной области (0.01–1.5 В) (*1*), двухфазной области (1.5–3 В) (*2*) и суммарной емкости (*3*) от корня из скорости развертки потенциала. Пунктирные прямые проведены по методу наименьших квадратов.

области, двухфазной области и суммарной емкости от корня из скорости развертки потенциала *v*.

Увеличение скорости развертки потенциалов приводит к снижению извлекаемой емкости (что свидетельствует о замедленности процесса), причем характерно, что емкость, извлекаемая в области потенциалов 0.01–1.5 В, намного слабее зависит от скорости развертки потенциалов, чем емкость, извлекаемая в области потенциалов 1.5–3 В. Этот факт хорошо согласуется с данными гальваностатических измерений. Из рис. 3 видно, что при увеличении тока емкость, соответствующая интервалу потенциалов 0.01–1.5 В, уменьшается гораздо меньше, чем емкость, соответствующая интервалу потенциалов 1.5–3 В.

Линейность зависимости емкости от корня из скорости развертки потенциала является скорее случайной, чем фундаментальной. Экстраполяция кривой *3* на рис. 11 на нулевую скорость развертки потенциала дает значение 237 мА ч/г, что на 10% меньше теоретической емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ представляет перспективный материал для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Было установлено, что электрохимические характеристики титаната лития заметно улучшаются при его допировании различными катионами, причем особый интерес представляет допирование редкоземельными элементами. В литературе имеются данные об электрохимических характеристиках титаната лития, допированного La, Gd, Dy, Sm, Pr, Nd, Ce и Eu. В настоящей работе исследован титанат лития, допированный эрбием. Исследованные материалы были получены твердофазным синтезом и содержали 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0% эрбия.

Показано благотворное влияние допирования эрбием на процесс обратимого внедрения лития в расширенном диапазоне потенциалов (от 0.01 до 3 В), в этом отношении эрбий схож с некоторыми другими редкоземельными допантами. Установлена экстремальная зависимость емкости допированного эрбием титаната лития от содержания допанта с максимумом, соответствующим примерно 2% эрбия. При этом достигается разрядная емкость 190 мА ч/г при плотности тока 20 мА/г и 71 мА ч/г при плотности тока 3200 мА/г (что соответствует режиму 12 С).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong, Z., Ouyang, C., Shi, S., and Lei, M., Ab initio Studies on $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9, p. 2104. https://doi.org/10.1002/cphc.200800333
2. Yan, H., Zhang, D., Qilu, Duo, X., and Sheng, X., A review of Spinel Lithium Titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$) as Electrode Material for Advanced Energy Storage Devices, *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, p. 5870. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.241
3. Mahmoud, A., Amarilla, J.M., Lasri, K., and Saadoune, I., Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the $Li_4Ti_5O_{12}$ spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison, *Electrochim. Acta,* 2013, vol. 93, p. 163. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.083
4. Kulova, T.L., Kreshchenova, Y.M., Kuz'mina, A.A., Skundin, A.M., Stenina, I.A., and Yarslavtsev, A.B., New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate, *Mend. Commun.*, 2016, vol. 26, p. 238. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005
5. Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., Skundin, A., Stenina, I.A., and Yarslavtsev, A.B., Electrochemical Behavior of Gallium-Doped Lithium Titanate in a Wide Range of Potentials, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 3197. https://doi.org/10.20964/2017.04.04
6. Jhan, Y.-R. and Duh, J.-G., Electrochemical performance and low discharge cut-off voltage behavior of ruthenium doped $Li_4Ti_5O_{12}$ with improved energy density, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 63, p. 9. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.014
7. Wang, W., Wang, H., Wang, S., Hu, Y., Tian, Q., and Jiao, S., Ru-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials for high rate lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2013,

vol. 228, p. 244.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.092

8. Zhao, Z., Xu, Y., Ji, M., and Zhang, H., Synthesis and electrochemical performance of F-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, p. 645.
https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.164

9. Ji, M., Xu, Y., Zhao, Z., Zhang, H., Liu, D., Zhao, C., Qian, X., and Zhao, C., Preparation and electrochemical performance of La^{3+} and F^- co-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 263, p. 296.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.051

10. Yi, T.-F., Xie, Y., Wu, Q., Liu, H., Jiang, L., Ye, M., and Zhu, R., High rate cycling performance of lanthanum-modified $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, p. 220.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101

11. Xu, G.B., Yang, L.W., Wei, X.L., Ding, J.W., Zhong, J.X., and Chu, P.K., Highly-crystalline ultrathin gadolinium doped and carbon-coated $Li_4Ti_5O_{12}$ nanosheets for enhanced lithium storage, *J. Power Sources*, 2015, vol. 295, p. 305.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.131

12. Li, Y., Wang, Z., Zhao, D., and Zhang, L., Gd doped single-crystalline $Li_4Ti_5O_{12}/TiO_2$ nanosheets composites as superior anode material in lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 182, p. 368.
https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.103

13. Zhang, Q., Verde, M.G., Seo, J.K., Li, X.Y., and Meng, Y.S., Structural and electrochemical properties of Gd-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material with improved rate capability for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 280, p. 355.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.124

14. Cai, Y., Huang, Y., Jia, W., Zhang, Y., Wang, X., Guo, Y., Jia, D., Pang, W., Guo, Z., and Wang, L., Two-dimension dysprosium-modified bamboo-slip like lithium titanate with high-rate capability, long cycle life for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 17782.
https://doi.org/10.1039/C6TA06956H

15. Ding, K., Zhao, J., Zhou, J., Zhao, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Wei, B., Wang, L., and He, X., Preparation and Characterization of Dy-doped Lithium Titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 446.

16. Li, Z., Li, J., Zhao, Y., Yang, K., Gao, F., and Li, X., Structure and electrochemical properties of Sm-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode materials for lithium-ion battery, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 15492.
https://doi.org/10.1039/C5RA27142H

17. Sun, L., Liu, Z., Wang, Z., Yang, W., Yang, J., Kai Sun, K., Chen, D., Liu, Y., and Liu, X., The synergic effects of Ca and Sm co-doping on the crystal structure and electrochemical performances of $Li_{4-x}Ca_xTi_{5-x}Sm_xO_{12}$ anode material, *Solid State Sci.*, 2019, vol. 87, p. 110.
https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.010

18. Sovizi, M.R. and Pourali, S.M., Effect of Praseodymium Doping on Structural and Electrochemical Performance of Lithium Titanate Oxide ($Li_4Ti_5O_{12}$) as New Anode Material for Lithium-Sulfur Batteries, *Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 6525.
https://doi.org/10.1007/s11664-018-6552-7

19. Zhao, Y., Li, J., Li, Z., Yang, K., and Gao, F., Pr-modified $Li_4Ti_5O_{12}$ nanofibers as an anode material for lithium-ion batteries with outstanding cycling performance and rate performance, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 597.
https://doi.org/10.1007/s11581-016-1851-6

20. Li, D., Liu, Y., Zhao, W., Gao, Y., Cao, L., Liu, Y., Wang, W., Yi, L., and Qi, T., Synthesis of Ce modified $Li_4Ti_5O_{12}$ using biomass as carbon source, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, article # 113441.
https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113441

21. Chen, C., Liu, X., Ai C., and Wu, Y., Enhanced lithium storage capability of $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material with low content Ce modification, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 714, p. 71.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.184

22. Ji, X., Li, D., Lu, Q., Guo, E., and Yao, L., Electrospinning preparation of one-dimensional Ce^{3+}-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ sub-microbelts for high-performance lithium-ion batteries, *J. Nanopart. Res.*, 2017, vol. 19, article # 393.
https://doi.org/10.1007/s11051-017-4085-2

23. Feng, J. and Wang, Y., Ce-doped $Li_4Ti_5O_{12}$/C nanoparticles embedded in multiwalled carbon nanotube network as a high-rate and long cycle-life anode for lithium-ion batteries application, *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, p. 19172.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.080

24. Zhang, Q. and Li, X., High Rate Capability of Nd-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as an Effective Anode Material for Lithium-Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 7816.

25. Xia, C., Nian, C., Huang, Z., Lin, Y., Wang, D., and Zhang, C., One-step synthesis of carbon-coated $Li_4Ti_{4.95}Nd_{0.05}O_{12}$ by modified citric acid sol–gel method for lithium-ion battery, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* 2015, vol. 75, p. 38.
https://doi.org/10.1007/s10971-015-3672-x

26. Cai, Y., Huang, Y., Jia, W., Wang, X., Guo, Y., Jia, D., Sun, Z., Pang, W., and Guo, Z., Super high-rate, long cycle life of europium modified carbon coated hierarchical mesoporous lithium titanate anode materials for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 9949.
https://doi.org/10.1039/C6TA03162E

27. Корнев, П.В., Кулова, Т.Л., Кузьмина, А.А., Тусеева, Е.К., Скундин, А.М., Климова, В.М., Кошель, Е.С. Титанат лития, допированный европием, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1. [Kornev, P.V., Kulova, T.L., Kuzmina, A.A., Tusseeva, E.K., Skundin, A.M., Klimova, V.M., and Koshel', E.S., Europium-Doped Lithium Titanate as a Material for the Anodes of Lithium-Ion Batteries, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2022, vol. 96, p. 435.]
https://doi.org/10.1134/S0036024422020145
https://doi.org/10.31857/S0044453722020145

28. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., and Nénert, G., The High Score Suite, *Powder Diffr.,* 2014, vol. 29, Suppl. S2, p. S13.
https://doi.org/10.1017/S0885715614000840

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2023, том 59, № 11, с. 735–750

УДК 544.65+66.087.7

ЩЕЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ И КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

© 2023 г. В. Н. Кулешов[a], *, С. В. Курочкин[a], Н. В. Кулешов[a], А. А. Гаврилюк[a], И. В. Пушкарева[a], М. А. Климова[a], О. Ю. Григорьева[a], **

[a] *Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия*

**e-mail: ghanaman@rambler.ru*

***e-mail: oksgrig@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.
После доработки 24.04.2023 г.
Принята к публикации 02.05.2023 г.

Статья посвящена созданию элементной базы нового поколения для водных щелочных электролизеров с анионообменными мембранами. В результате исследований предложены две новые мембраны и различные типы электродов, позволяющие значительно повысить чистоту генерируемых электролизных газов и рабочее выходное давление непосредственно на выходе из электролизного модуля при сохранении низких значений удельного энергопотребления. При этом электролизный модуль полностью состоит из электродно-мембранных блоков. В их состав входят компоненты, проверенные в условиях промышленного щелочного электролиза, что отличает их от известных аналогов по химической устойчивости. Отдельно рассмотрены различные типы катализаторов, которые могут применяться в составе мембранно-электродных блоков. Представлены результаты экспресс-испытаний электродов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, показан процесс окисления хрома, входящего в состав сплава, что приводит к уменьшению его коррозионной стойкости. При испытаниях электродов на основе стальной сетки, покрытой защитным слоем никеля, выявлена обширная питтинговая коррозия на аноде при его работе при высоких плотностях тока. В качестве альтернативы предложены электроды из никелевой сетки. Данные образцы показали отличную коррозионную стойкость и высокую адгезию к электроосаждаемым катализаторам. В качестве катализаторов были исследованы каталитические покрытия, состоящие из никелевого или никель-кобальтового порошка с дополнительно химически осажденным фосфором.

Ключевые слова: щелочной электролиз воды, анионообменная мембрана, электродно-мембранный блок, каталитические слои

DOI: 10.31857/S0424857023110105, **EDN:** TJMVBI

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературный электролиз используется во всем мире в средне- и крупномасштабном производстве водорода для таких отраслей, как тепловая и атомная энергетика, металлургия, микроэлектроника, химическая, пищевая, стекольная промышленность. Среди перспективных областей применения электролизеров малой производительности можно назвать космическую и оборонную отрасль, а также энергосистемы с водородным циклом накопления энергии, в том числе на базе возобновляемых источников.

Появление твердополимерного электролита (**ТПЭ**) позволило существенно повысить чистоту генерируемого водорода и кислорода, а применение технологии мембранно-электродных блоков снизило удельный расход электрической энергии при высоких плотностях тока. Помимо этого, электролизеры с твердополимерным протонпроводящим электролитом характеризуются высоким КПД и быстрым временем отклика. Однако повсеместному внедрению электролизеров воды с ТПЭ помешали более строгие требования к эксплуатации установок, а использование в качестве токоподводов титана и применение катализаторов платиновой группы привели к стремительному росту стоимости готового изделия.

Водные щелочные электролизеры (**ВЩЭ**) имеют существенные преимущества перед твердополимерными, поскольку в составе электрокатализаторов отсутствуют платина и иридий, используются более дешевые диафрагменные материалы, выбор которых не ограничивается монопольным производителем. Щелочные электролизеры обеспечивают работоспособность при отрицательных температурах окружающей среды (от –40°С), что является важным преимуществом в случае авто-

номных энергообъектов с водородным циклом накопления энергии.

Ключевой недостаток современных ВЩЭ – использование диафрагменных материалов. Именно пористая структура диафрагм определяет относительно низкую чистоту генерируемых газов (99.9% H_2), недостаточное выходное давление (до 30 атм.), узкий интервал мощности (не менее 25% от номинальной), невозможность реализовать высокие плотности тока (более 500–700 мА/см^2) и долгое время отклика (от 1 ч и более) [1]. Длительный промежуток времени в качестве газоразделительного сепаратора в отечественных щелочных электролизерах воды использовался хризотиловый асбест. Низкая стойкость таких диафрагм к кроссоверу генерируемых электролизных газов между анодной и катодной камерой ограничивала плотность тока на электродах в пределах значений от 200 до 350 мА/см^2. В 1993 г. была изготовлена первая промышленная серийная диафрагма марки Zirfon Perl [2] с целью решить возросшие требования к щелочному электролизу воды. Данная диафрагма обладает увеличенной газоплотностью и удельной электропроводностью. Состоит она из щелочестойкого полисульфона марки Udel, а для придания свойств гидрофильности в ее структуру импрегнирован гидрофильный наполнитель ZrO_2 или TiO_2 [3]. Для получения требуемой пористости в состав диафрагмы также может быть включен порообразователь – поливинилпирролидон (**ПВП**) [4]. В настоящее время такой тип диафрагмы является основным для промышленных щелочных электролизеров воды [5]. Эта диафрагма позволила повысить плотность тока до 400–550 мА/см^2 и перейти к конструкции ячейки с электродно-диафрагменным блоком [6]. Аналог диафрагмы Zirfon разработан на кафедре Химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО “НИУ” МЭИ” [7, 8], далее диафрагма MPEI. Эти диафрагмы имеют схожий состав, метод синтеза, пористость и удельную электропроводность, их ресурс исчисляется десятками тысяч часов.

Для создания перспективных щелочных электролизных батарей с высокой удельной производительностью по водороду и кислороду требуется дальнейшее повышение плотности тока на электродах в пределах от 0.65 до 1 А/см^2. Возросшие плотности тока уже не позволяют использовать стандартные пористые диафрагмы из-за высокой вероятности кроссовера газовых потоков в ячейках с конструкцией “нулевого зазора” или электродно-диафрагменного блока. Требуется переход к мембранам, обеспечивающим высокую газоплотность в условиях сильного газонаполнения ячеек электролизными газами.

На сегодняшний день основным направлением исследований в области щелочного электролиза воды является создание анионообменных мембран и мембранно-электродных блоков на их основе, по аналогии с протонпроводящим электролитом. Новый тип беспористых сепараторов на основе мембран для разделения катодного и анодного пространства с механизмом переноса гидроксид-ионов по полимерной цепи позволит в будущем разработать ВЩЭ нового поколения, совместив преимущества электролиза с твердополимерным и щелочным электролитом. Использование анионообменной мембраны открывает возможность создавать компактные модули электролизных батарей с большой производительностью при сохранении высокой чистоты электролизных газов, а создание электродов, способных повысить рабочую плотность тока до значений 750–900 мА/см^2, позволит достичь высоких значений удельной мощности электролизной батареи.

В последние годы разработкам анионообменных мембран посвящены десятки работ [3–9]. Как правило, в качестве мембран для ВЩЭ исследуются анионообменные мембраны, изначально предназначенные для процессов водоочистки, электроосмоса и электродиализа. Анионообменными функциональными группами являются: третичные и четвертичные амины, амиды, имиды, пиридины, пирролы и их комбинации, а также серо-, фосфор- и мышьяксодержащие четвертичные соединения и гетероциклы.

Основная проблема исследуемых анионообменных материалов заключается в том, что все они предназначены для работы в менее агрессивных условиях по сравнению со щелочным электролизом. Снижение ресурса известных анионообменных материалов может быть объяснено тремя основными процессами.

1. Деградация основной полимерной цепи за счет гидролиза под воздействием гидроксид-ионов. Например, нуклеофильное SN2-замещение в полимерах, содержащих эфирные связи в основной цепи. Этот процесс приводит к снижению молекулярной массы полимера, потере механических свойств, и интенсифицируется при увеличении концентрации гидроксид-ионов, т. е. концентрации электролита.

2. Деградация функциональных ионогенных групп не всегда приводит к изменению механических свойств анионообменных мембран, но при этом заметно снижается их удельная электропроводность. Например, для мембран с четвертичными аминогруппами характерны реакции нуклеофильного замещения и элиминирования по Гоффману (в алкильных заместителях, где атом водорода находится в β-положении к аммонийному азоту).

3. Радикальная деградация. Некоторые металлы, в частности железо и никель, катализируют образование активных радикалов кислорода, реагирующих с полимерной цепью с образованием органических гидроксил- и гидропероксилрадикалов,

которые приводят к разрушению полимера по цепному механизму. Данная проблема более характерна для электролизеров с ТПЭ, механизм радикальной деструкции анионообменных мембран в условиях щелочного электролиза не до конца изучен.

В большинстве литературных источников ресурс разрабатываемых анионообменных материалов либо не указан, либо ограничен десятками часов. Как правило, о деградации материала судят по изменению удельной электропроводности, но отдельных исследований по деструкции основной полимерной цепи либо не проводилось, либо результаты таких исследований не опубликованы. Часто опубликованные данные носят противоречивый характер и не подтверждаются экспериментальными исследованиями. Например, некоторые авторы рекомендуют в качестве основной полимерной цепи выбирать карбоцепные полимеры и по возможности избегать сложных эфиров. При этом рекомендуемый полистирол подвергается деструкции в 6 М растворе KOH при температуре 40–50°C за 30–60 мин. В то же время полисульфон (**ПСФ**), полифениленсульфидсульфон (**ПФСС**), полифениленоксид (**ППО**), содержащие сложноэфирные связи в основной цепи, не проявляют признаков деструкции в 6 М растворе KOH при температурах 80–100°C. Экспериментально данные о “нестойкости” полиарилсульфонов (**ПАС**) опровергаются многолетним ресурсом (десятки тысяч часов) работы диафрагм Zirfon (Agfa) в составе коммерческих электролизных установок фирмы Hydrogenics (Cummins).

Из анализа научной литературы следует, что анионообменные материалы, разрабатываемые для ВЩЭ, сохраняют работоспособность в растворах KOH концентрации 0.1–1.0 М при температурах не выше 40–60°C в то время как в условиях промышленного щелочного электролиза используются растворы KOH с концентрацией 6–8 М при температуре 80–120°C. Несмотря на большое количество разработок во всем мире, новые анионообменные материалы и мембранно-электродные блоки для ВЩЭ к настоящему времени не нашли промышленного применения.

Кроме решения проблем с диафрагмой, для создания мембранно-электродных блоков требуется выбрать подходящую основу электрода и высокоэффективный тип каталитического покрытия. В качестве основы электрода можно рассмотреть просечно-вытяжные и плетеные сетки из различных материалов [10]. Применение сетчатых электродов позволяет более эффективно отводить генерируемые газы не только с тыльной, но и с фронтальный стороны сетки, сокращая градиент давления на поверхность диафрагмы и мембраны, и уменьшая вероятность проникновения газов через нее. Важно отметить, что применение в электролизе спеченных электродов, ранее уже широко применяемых в щелочных топливных элементах, существенно затрудняет газоотвод из межэлектродного пространства при использовании конструкции “нулевого зазора”. К тому же данный тип электродов из-за отсутствия возможности обеспечить надежное соединение с биполярной пластиной с помощью сварки требует использования сетки для поджатия. Такое дополнительное контактное сопротивление, возникающее на границе спеченный электрод–сетка, лишь увеличивает омические потери. Поэтому в качестве исследуемых основ для электродов в настоящей работе будут рассмотрены несколько вариантов: сетки из стали марок Ст1 и 12Х18Н10Т и никелевые сетки.

На сегодняшний день существуют различные способы нанесения каталитического покрытия на поверхность электрода, но наиболее близким и приспособленным к массовому промышленному применению уже долгие годы остается гальваника. Электрохимическое осаждение позволяет наносить различные многокомпонентные составы катализаторов на поверхность электрода с требуемой толщиной слоя и шероховатостью поверхности [11, 12]. Уже после нанесения гальванического покрытия его верхний слой можно дополнительно развить с помощью химического осаждения. Долгое время в качестве основы для электродов применялась нержавеющая сталь, в ряде случаев дополнительно покрытая слоем никеля. Так, в работе [13] проводились исследования по нанесению защитного никелевого покрытия на нержавеющую сталь Aisi 304, отечественным аналогом которой является нержавеющая сталь марки 08Х18Н10. Исследования выявили разрушение защитного покрытия электродов в процессе щелочного электролиза воды, а также выделение шестивалентного хрома. Также в работе [14] с помощью циклических вольтамперограмм исследователи показали присутствие пика окисления хрома в нержавеющей стали Aisi 304 в щелочной среде. Помимо этого, в работе [15] проводились исследования по нанесению катализаторов на нержавеющую сталь марки Aisi 316.

Довольно часто можно встретить использование вспененного никеля. Этот материал обладает развитой пористостью, и на его поверхность легко наносятся, в том числе и электролитически, каталитические слои [16, 17]. Однако все описанные электроды не обеспечивают работу электролизеров при требуемых высоких плотностях тока.

В настоящей работе предложен комплексный подход к созданию ВЩЭ нового поколения. Рассмотрены несколько типов сепараторов и электродов.

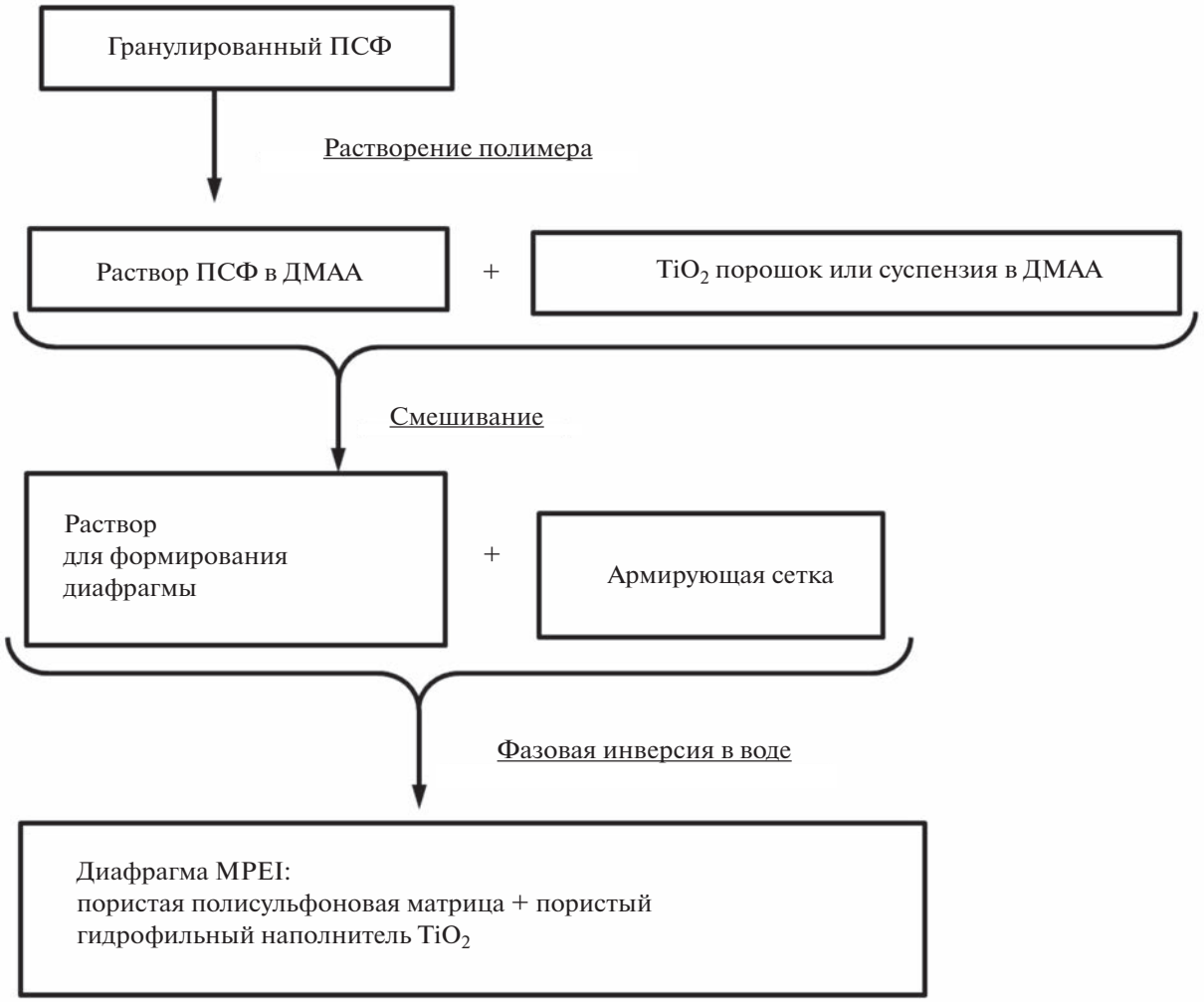


Рис. 1. Схема синтеза диафрагмы MPEI.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление сепараторов

Диафрагма MPEI. Для изготовления диафрагмы MPEI гранулированный ПСФ марки PSF-150 (аналог Udel) растворяли в апротонном полярном органическом растворителе, например в диметилацетамиде (**ДМАА**). В раствор полимера вводили порошкообразный TiO_2, либо суспензию TiO_2 в том же растворителе. Полученный формующий раствор диафрагмы наносили на армирующую полимерную сетку и погружали в коагуляционную ванну, заполненную водой, где происходил процесс фазовой инверсии, т.е. замена органического растворителя нерастворителем (водой), сопровождающаяся фиксацией полимерных цепей и формированием пористой губчатой основы.

Схематически метод синтеза диафрагмы приведен на рис. 1.

В ходе исследований установлена возможность формирования двух типов мембран, внутренняя структура которых заполнена гидрогелем гидроксида циркония, характеризуемым элементами анионной проводимости.

Первый тип мембран. Схематически метод синтеза мембран первого типа (далее Мембрана 1) с порами, заполненными гидрогелем гидроксида циркония, приведен на рис. 2.

В соответствии с разработанной методикой, ПСФ марки PSF-150 растворяли в апротонном полярном растворителе (например, в тетрагидрофуране) и наносили на сетчатую подложку. Коагуляционную ванну заполняли раствором оксихлорида циркония $ZrOCl_2$ в этиловом спирте. В коагуляционной ванне происходит фазовая инверсия, формирование полимерной матрицы, поры которой заполнены раствором оксихлорида циркония. Сформированный материал кипятили в 6 М растворе KOH. При этом происходит вымывание этилового спирта, гидролиз оксихлорида циркония и заполнение пор мембраны гидрогелем $ZrO_x(OH)_{2-x}$.

Рис. 2. Схема синтеза мембран первого типа с порами, заполненными гидрогелем гидроксида циркония.

Мембраны второго типа. Схема формирования мембран второго типа (далее Мембрана 2) приведена на рис. 3.

Мембрана 2 представляет собой многослойную микропленочную структуру, формируемую без процесса фазовой инверсии.

Мембрану формировали нанесением чередующихся слоев полимера и оксихлорида циркония. Первый газоплотный слой получали методом полива на подложку раствора ПСФ в апротонном полярном растворителе (например, в тетрагидрофуране (**ТГФ**)) с добавлением 5–10 мас. % порообразующего агента (например, **ПВП**). После нанесения слоя, его высушивали под вакуумом, затем наносили раствор оксихлорида циркония в этаноле и также сушили под вакуумом. Следующим наносили внутренний полимерный слой из раствора ПСФ в смеси ТГФ с добавлением 15–30 мас. % ПВП. Внутренние слои полимера и оксихлорида циркония наносили поочередно 1–10 раз. Последним наносили газоплотный слой, аналогичный первому. Толщина каждого полимерного слоя составляет около 5 мкм, суммарная толщина мембраны 25–50 мкм.

Полученный многослойный материал кипятили в растворе KOH концентрацией 1–6 М в течение 4–6 ч. При этом происходит гидролиз оксихлорида циркония с образованием гидрогеля оксогидроксида циркония, а также вымывание ПВП с образованием субмикронных или нанопор. Синтезированные мембраны обоих типов и диафрагму MPEI исследовали в процессах щелочного электролиза. Для сравнения полученных результатов в экспериментах использовались данные производителя коммерчески доступной диафрагмы Zirfon Perl UTP 500.

Изготовление электродов

Электроды готовили электрохимическим осаждением никеля на стальные или никелевые сетки с дальнейшим нанесением каталитического покрытия. Для основы использовали три подложки: стальную плетеную сетку марки Ст1пс, плетеную сетку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и просечно-вытяжную никелевую сетку. Все сет-

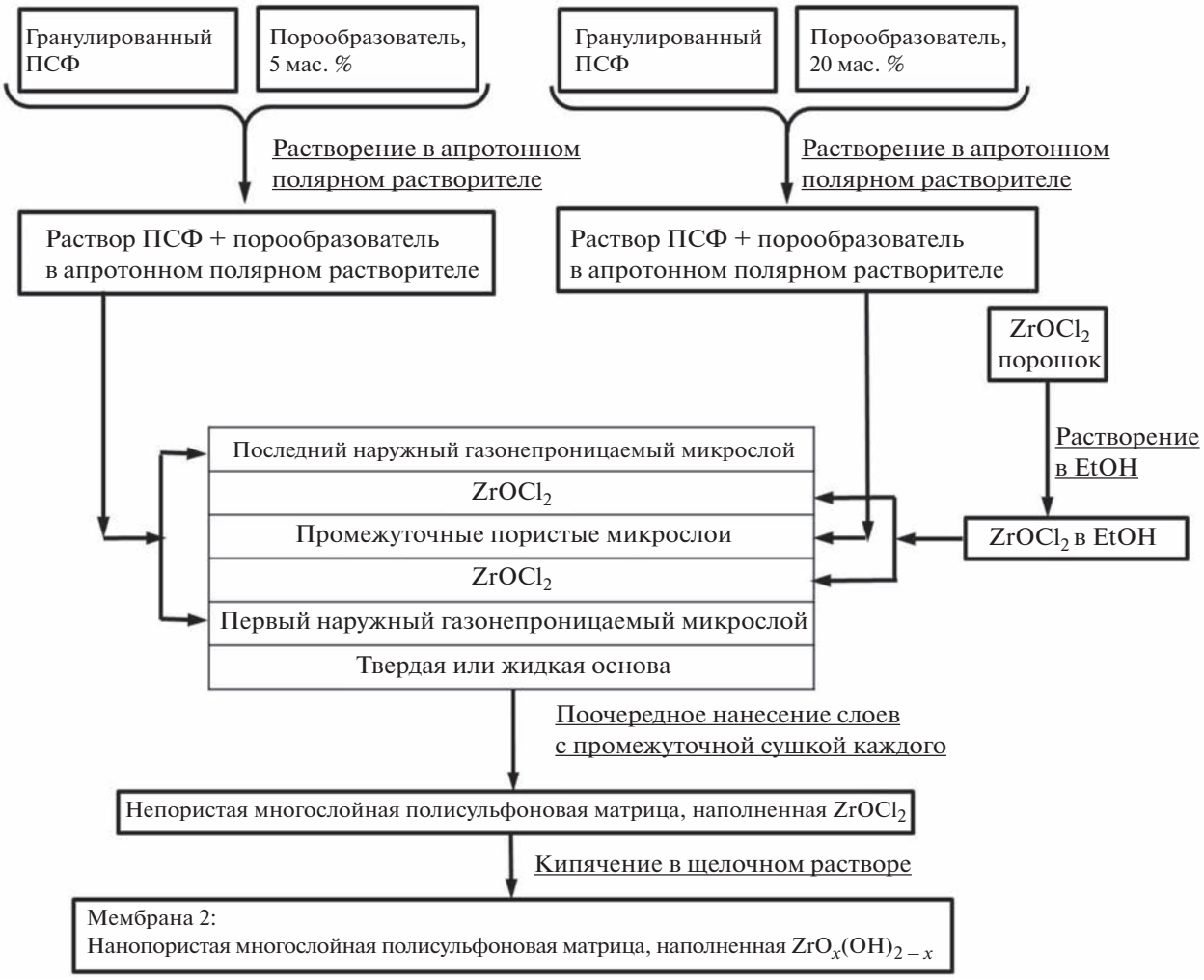


Рис. 3. Схема синтеза многослойных мембран второго типа.

ки имели размер ячеек 1 × 1 мм и толщину 0.5 мм. Из сеток делали заготовки площадью 10 см^2. Перед электролизом поверхность сеток очищали от загрязнений, для чего их помещали последовательно сначала в ацетон, затем в концентрированную соляную и азотную кислоту с обязательной многократной промывкой дистиллированной водой после каждой обработки.

Электрохимическое осаждение никеля проводили в гальванической термостатируемой ванне с барботажем. Температура ванны поддерживалась термостатом ELMI TW-2 (ELMI Ltd., Республика Латвия), контроль за реакцией среды осуществлялся при помощи pH-метра Milwaukee MW105 MAX (Milwaukee Electronics, США). В качестве анодов использовали готовые никелевые марки НПА-1 (Уралпрокат).

Этапы обработки и соответствующий им состав электролита представлены в табл. 1.

Первый этап для всех подложек был одинаковым – электрохимическое осаждение никеля. Во всех случаях электролиз вели 2 ч током 100 мА при 60°C.

В дальнейшем поверхность подложек из никелевых сеток модифицировали дополнительным электрохимическим и химическим осаждением катализатора. В результате получали заготовки электродов с развитой поверхностью. Подробно данная методика описана в [11]. Из всех типов заготовок для электрохимических исследований вырезали электроды площадью 1 см^2.

Методы исследования

Экспресс-тестирование электродов проводили в 6 М растворе KOH, анодно растворяя их в течение 10 ч при 90°C и плотности тока 1 А/см^2. Режим электролиза задавали и поддерживали источником постоянного тока MP8005D (MAISHENG, Китай).

Таблица 1. Этапы приготовления заготовок электродов и состав используемых растворов

Электрод	Тип заготовки	Первый этап		Второй этап		Третий этап	
		обработка	электролит	обработка	электролит	обработка	электролит
Ст1/Ni	Стальная сетка Ст1пс	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3	–	–	–	–
Н1/Ni	Стальная сетка 12Х18Н10Т	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3	–	–	–	–
Ni/ПНК	Никелевая сетка	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 170 г/л $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3, 80 г/л Ni-порошок (ПНК-ОТ2)	–	–
Ni/ПНК + Р	Никелевая сетка	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 170 г/л $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3, 80 г/л Ni-порошок (ПНК-ОТ2)	Химическое осаждение никеля	20 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 10 г/л $NaH_2PO_2 \cdot 10H_2O$
Ni/Ni–Co	Никелевая сетка	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 170 г/л $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 60 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; 30 г/л H_3BO_3, 80 г/л смесь порошков Ni– Co	–	–

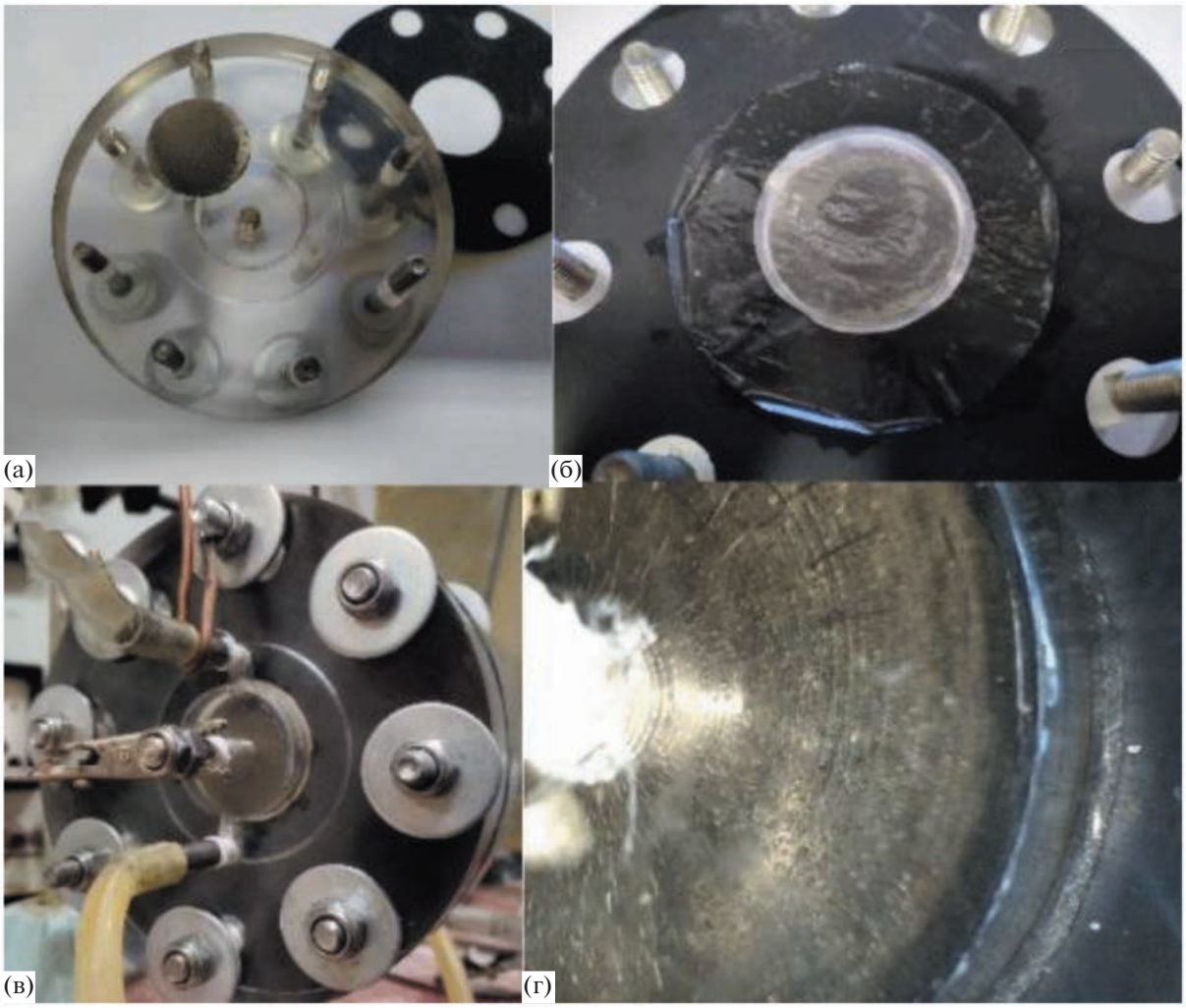


Рис. 4. Щелочная электролизная ячейка для снятия вольт-амперных характеристик (**ВАХ**) исследуемых электродов и мембран, а также для изучения проницаемости мембран по газу: а – прозрачный корпус и электрод; б – образец синтезированной анионообменной мембраны; в – ячейка в сборе; г – появление первых пузырьков газа с тыльной стороны электрода.

Электрохимическую активность полученных электродов исследовали в трехэлектродной ячейке, которая имеет водяную рубашку для термостатирования. В качестве электрода сравнения был выбран окисно-ртутный (Hg/HgO), а вспомогательным служил платиновый электрод. Электролит, как и в реальных промышленных ВЩЭ, был 6 М раствор КОН. При получении поляризационных кривых катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода плотность тока варьировалась от 0 до 1 А/см^2. Все электрохимические зависимости регистрировали с помощью импульсного потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical instruments, Россия).

Удельную электропроводность диафрагм определяли в щелочной электролизной ячейке при постоянном токе. Для этого диафрагму фиксировали в пакете диафрагм, который поджимали платиновыми электродами, модифицированными платиновой чернью. Плотность тока не превышала 30 мА/см^2, что позволило все время удерживать напряжение ячейки ниже напряжения разложения воды. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = il/\Delta U \left[\text{Ом}^{-1}\ \text{см}^{-1}\right],$$

где ΔU – напряжение на ячейке, мВ; l – толщина пакета диафрагм, см; i –плотность тока, мА/см^2.

Изучение устойчивости синтезированных мембран проводили в ячейке, выполненной из прозрачного пластика (рис. 4а). Для этого в ячейку помещалась мембрана, с двух сторон поджимаемая сетчатыми Ni-электродами. Такая конструкция позволяла мембране механически опираться на тело электрода во время испытаний по перепаду давлений. Диаметр электродной камеры равен

диаметру Ni-электрода. При проведении испытаний по методу “точки пузырька” (“**Bubble point pressure**”) одну электродную камеру заполняли электролитом, а во вторую подавали инертный газ под давлением из баллона до появления первого пузырька (рис. 4г).

ВАХ регистрировали в ячейке, представленной на рис. 4в. К исследуемым электродам присоединялись токоподводы, выполненные в виде никелевого стержня с наружной резьбой. Резьбовая часть токоподвода позволяла регулировать поджатие к электроду и обеспечивала хороший электрический контакт. Генерируемые электролизные газы отводились в сепараторы, где от них отделялся электролит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Мембраны

В соответствии с методом синтеза, упрощенно внутреннюю структуру диафрагмы MPEI и двух новых типов мембран можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 5. Необходимо отметить, что система пор диафрагмы MPEI, диафрагмы Zirfon Perl и Мембраны 1, полученных методом фазовой инверсии, имеет значительно более сложный разветвленный характер с незначительным объемом сквозных пор.

Приведенная на рис. 5 схема хорошо коррелирует с результатами исследований пористости, удельной электропроводности и газоплотности диафрагм (по методу Bubble point pressure), табл. 2.

Наибольшей суммарной пористостью, максимальным радиусом пор и удельной электропроводностью обладают диафрагма MPEI и диафрагма Zirfon Perl. Они обладают сложной бипористой структурой, перенос электролита возможен как по частицам гидрофильного наполнителя рис. 5а (1), так и по порам полимерной матрицы рис. 5а (2). Высокое значение удельной электропроводности объясняется механизмом переноса заряда через свободный жидкий электролит (сплошная стрелка на рис. 5а). Максимальный радиус пор данного типа диафрагм зависит от количества гидрофильного наполнителя, состава формующего раствора и условий фазовой инверсии, и обычно составляет 100–300 нм, а устойчивость к “проскоку пузырька” водорода – 2–3 МПа. Удельная электропроводность диафрагмы MPEI меньше, чем Zirfon Perl, но газоплотность выше, что может быть объяснено меньшим количеством гидрофильного наполнителя.

Характер распределения пор по радиусам, суммарную пористость, максимальный радиус пор Мембраны 1 и Мембраны 2 с гидрогелем в качестве гидрофильного наполнителя методом контактно-эталонной порометрии провести не удалось, поскольку он не позволяет различить воду,

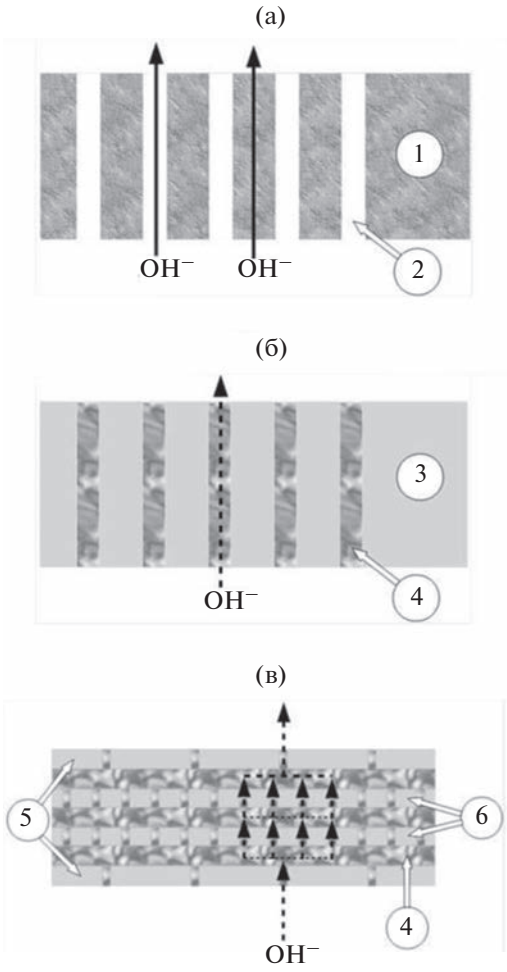


Рис. 5. Внутренняя структура и возможный механизм переноса заряда: а – диафрагма MPEI; б – Мембрана 1; в – Мембрана 2. 1 – гидрофильный наполнитель, 2 – пористая структура полимерной матрицы, 3 – поры полимерной матрицы, 4 – пористая структура, заполненная гидрогелем, 5 – внешние газоплотные слои, 6 – внутренние поддерживающие слои.

свободно заполняющую полимерную матрицу, от воды, связанной в глобулы гидрогеля.

Для косвенной оценки пористости Мембраны 1 использовали результаты исследований полимерной матрицы, полученной методом фазовой инверсии в этиловом спирте, без гидрофильного наполнителя.

Пористость многослойной Мембраны 2 косвенно оценивали по результатам исследований внешних и внутренних пористых слоев, полученных формированием на подложке, с последующей сушкой в вакууме и последующим кипячением для удаления порообразующего агента.

Мембрана 1 характеризуется меньшей удельной электропроводностью по сравнению с диафрагмой MPEI и Zirfon Perl. Поры полимерной матрицы (рис. 5б (3)) заполнены гидрогелем

Таблица 2. Характеристики диафрагм и мембран для ВЩЭ

Материал	P, $см^3/см^3$	Максимальный радиус пор, нм	Удельная электропроводность, 6 М KOH, 80°C, к, $Ом^{-1}\,см^{-1}$	Bubble point pressure, атм
Диафрагма MPEI: Гидрофильный наполнитель – TiO_2 70%. Фазовая инверсия в воде	0.38	95	0.270	3.8
Диафрама Zirfon Perl*: Гидрофильный наполнитель – ZrO_2 85%. Фазовая инверсия в воде	0.50	130	0.292	2.5
Мембрана 1: Гидрофильный наполнитель – гидрогель $ZrO_x(OH)_{2-x}$. Фазовая инверсия в растворе $ZrOCl_2$–EtOH с дальнейшим кипячением в KOH	–	–	0.220	6.1
Полимерная матрица Мембраны 1 без гидрофильного наполнителя. Фазовая инверсия в EtOH	0.18	30	–	4.8
Мембрана 2: Многослойная мембрана, заполненная гидрогелем $ZrO_x(OH)_{2-x}$. Попеременное нанесение микрослоев полимера и $ZrOCl_2$ с сушкой каждого слоя и последующим кипячением в KOH. Без фазовой инверсии	–	–	0.150	9.8
Наружный слой Мембраны 2	0.03	5	–	8.5
Внутренний слой Мембраны 2	0.12	8	–	7.4

* Данные производителя.

$ZrO_x(OH)_{2-x}$ (рис. 5б (4)), т.е. отсутствует свободный транспорт жидкого электролита. Наличие проводимости может быть объяснено тем, что гидроксиды циркония обладают амфотерными свойствами и можно предположить, что перенос заряда осуществляется за счет миграции гидроксид-ионов по глобулам гидрогеля, т.е. электропроводность может быть обусловлена анионным обменом (пунктирная стрелка на рис. 5б). Преимуществом Мембраны 1 является более высокая газоплотность по сравнению с пористыми диафрагмами. Повышению газоплотности способствует снижение суммарной пористости и максимального радиуса пор до 30 нм, о чем свидетельствуют результаты исследования матрицы Мембраны 1 без гидрофильного наполнителя, а также заполнение имеющихся пор гидрогелем. В ходе исследований была выявлена особенность Мембраны 1. При значительных перепадах давлений в анодной и катодной камерах отмечается выделение гидрогеля из полимерной матрицы при давлениях, близких к Bubble point pressure. Этот недостаток определяет дополнительные требования к системе выравнивания давлений в анодном и катодном контуре электролизной установки.

Многослойная Мембрана 2 характеризуется наименьшей удельной электропроводностью и наиболее высокой газоплотностью по сравнению с другими исследованными материалами. Причиной является низкая пористость и наименьший максимальный радиус пор. Максимальные радиусы пор внешних газоплотных (рис. 5в (4)) и внутренних поддерживающих слоев (рис. 5в (4)) различаются незначительно и составляют 5 и 8 нм, поскольку использован порообразующий агент с одной и той же молекулярной массой. Однако суммарная пористость внутренних слоев выше в 4 раза из-за более высокого содержания порообразующего агента. Кроме того, более низкое значение удельной электропроводности может быть объяснено отсутствием сквозных пор и более сложным путем переноса заряда. Выделения гидрогеля из полимерной матрицы при давлениях, близких к Bubble point pressure, не отмечено. Проводимость имеет схожий характер с Мембраной 1 (пунктирная стрелка на рис. 5в), т.е. за счет анионного обмена.

Электроды

Электроды из стали. Каталитическую активность поверхности электродов изучали, регистрируя вольтамперограммы до и после проведения испытаний. Результаты неработавших электродов Ст1/Ni и Н1/Ni приведены на рис. 6. Здесь же для сравнения представлены вольт-амперные зависимости для электродов из необработанной стальной сетки марки 12Х18Н10Т и для никелевой сетки, традиционно используемой в качестве электродной основы для ЩЭВ. На электроде из

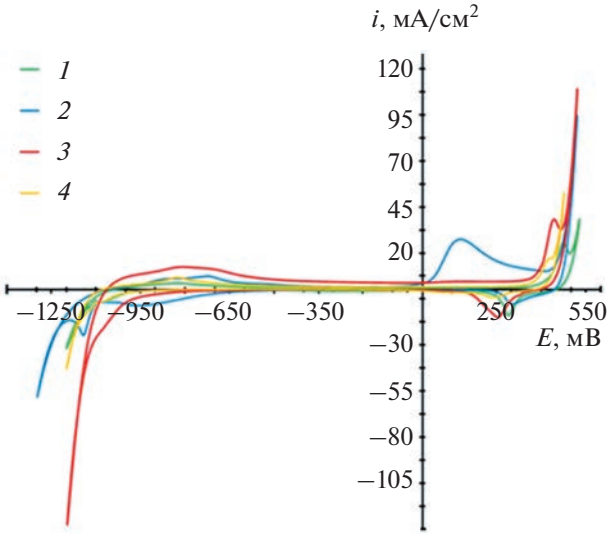


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электродов: *1* – никелевая сетка; *2* – сетка из стали 12Х18Н10Т; *3* – Н1/Ni; *4* – Ст1/Ni. $T = 90°C$, $p = 1$ атм.

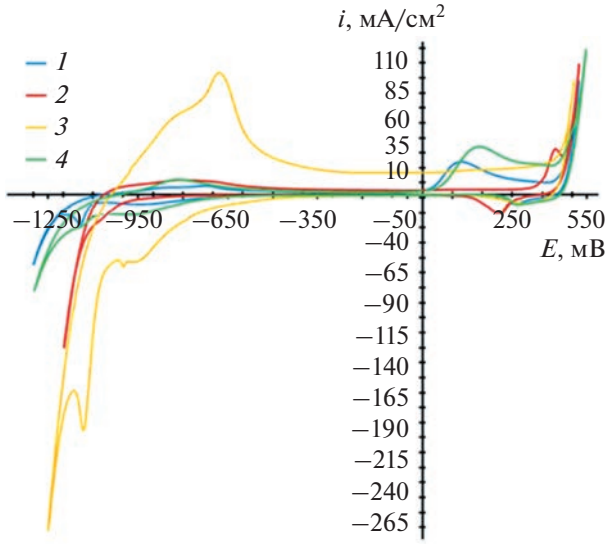


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы электродов до испытаний: *1* – сетка из стали 12Х18Н10Т; *2* – никелевая сетка; после испытаний: *3* – Н1/Ni (работа в качестве катода), *4* – Н1/Ni (работа в качестве анода). $T = 90°C$, $p = 1$ атм.

необработанной нержавеющей стали появляется ярко выраженный пик анодного тока около 120 мВ (рис. 6, кривая *2*), относящийся к процессу электроокисления хрома. Подобный пик отсутствует у электродов Н1/Ni (рис. 6, кривая *3*), что свидетельствует о наличии внешнего защитного покрытия электрода, не допускающего электроокисления Cr. На электродах из никелевой сетки наблюдается хорошо описанный в литературе пик анодного тока около 450 мВ, относящийся к переходу α-фазы оксида никеля в β-фазу (рис. 6, кривая *1*). Второй пик проявляется около 475 мВ и относится к образованию оксидной пленки. Как видно из вольтамперных зависимостей, исследуемые электроды Н1/Ni и Ст1/Ni проявляют свойства, характерные для Ni-сетки.

Экспресс-тестирование никелевого покрытия на образцах Ст1/Ni и Н1/Ni показало, что с поверхности электрода Ст1/Ni растворилось все защитное Ni-покрытие, после чего наблюдалось механическое разрушение анода с осыпанием частиц сетки. В связи с этим обстоятельством для дальнейших исследований такой тип электрода не использовался.

Электроды из Н1/Ni ведут себя аналогично, но не разрушаются, а цвет электролита меняется с прозрачного на светло-желтый, что может свидетельствовать о выделении шестивалентного хрома (Cr^{6+}). Это подтверждается наличием пика анодного тока на вольт-амперных зависимостях, снятых после испытаний электродов, (рис. 7, кривая *4*). Как описано выше, аналогичный пик наблюдался на поверхности электрода из стали 12Х18Н10Т без защитного покрытия до испытаний (рис. 6, кривая *2*). В случае Н1/Ni-электрода этот пик смещается в область более положительных значений и находится при 190 мВ (рис. 6). Такое поведение может быть объяснено нарастанием большого количества оксидных пленок за время испытаний.

Интересно отметить резко изменившийся характер ЦВА электрода Н1/Ni после работы его в качестве катода. Как видно на рис. 7 (кривая *3*), этот электрод не проявляет активность в области выделения кислорода, зато показывает несколько пиков в области выделения водорода, среди которых можно выявить два ярко выраженных катодных пика при −1000 и −1130 мВ соответственно. Наличие развитой катодной поверхности подтверждается большой зарядной емкостью внешнего слоя оксидной пленки с анодным пиком при −680 мВ. Второй пик наблюдается при потенциале −825 мВ, но выражен слабо. Обычно пик тока в этой области относят к росту α-фазы, но в нашем случае этот пик почти не проявляется, что может быть связано с ростом площади поверхностного анодного заряда.

Аналогичный электрод Н1/Ni, выступавший при испытаниях в роли анода, не показывает активность в катодной области. При этом в области выделения кислорода на нем не наблюдается рост многослойного оксида β-фазы, что подтверждается отсутствием развития двойных пиков восстановления оксидов (рис. 7, кривая *4*).

На рис. 8 в тафелевских координатах представлены поляризационные кривые работавших электродов и электродов до испытаний.

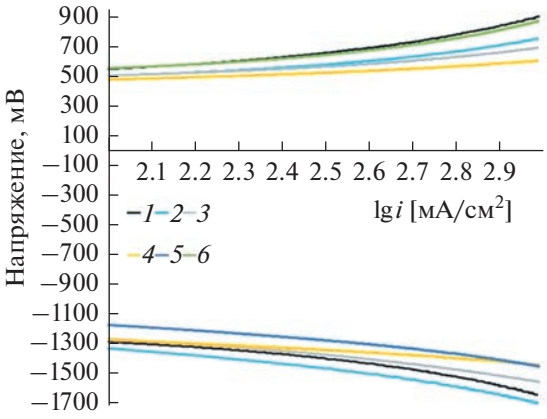


Рис. 8. Поляризационные кривые катализаторов выделения водорода и кислорода для электродов до испытаний: *1* – никелевая сетка; *2* – сетка из стали 12Х18Н10Т; *3* – Н1/Ni; *4* – Ст1/Ni; после испытаний: *5* – Н1/Ni (работа в качестве катода); *6* – Н1/Ni (работа в качестве анода). $T = 90°C$, $p = 1$ атм.

При обсуждении результатов удобно разбить шкалу плотности тока на три отдельные области: от 250 до 350 мА/см^2 (рабочие плотности тока ВЩЭ с диафрагмой из хризотилового асбеста) – 1-я область; от 400 до 550 мА/см^2 (рабочие плотности тока ВЩЭ с диафрагмой из щелочестойких полимеров) – 2-я область; от 650 до 1000 мА/см^2 (рабочие плотности тока перспективных ВЩЭ нового поколения) – 3-я область.

Как видно из анализа данных, представленных в табл. 3, среди исследуемых анодов наибольшую каталитическую активность показал электрод на основе стальной сетки, покрытой слоем никеля, а лишь затем электрод на основе сетки из нержавеющей стали, также покрытой защитными слоем никеля. Но оба электрода не удовлетворяют предъявляемые к ним требования либо из-за сильной подверженности коррозии, либо из-за чрезмерно резкого падения каталитической активности после проведенных испытаний при высоких плотностях тока. Данные обстоятельства приводят к выводу, что в условиях агрессивной кислородной среды целесообразно работать с электродами на основе никеля.

По табл. 4 удобно оценивать значения перенапряжений уже относительно электрода из нержавеющей стали, так как именно этот электрод показал наибольшее значение перенапряжений при выделении водорода.

Наименьшие значения перенапряжений выделения водорода показали электроды на основе Ст1/Ni и Н1/Ni. Причем при плотностях тока от 700 до 1000 мА/см^2 их кривые перенапряжений выделения водорода практически совпадают. В катодной среде данные электроды не подвержены процессам коррозии, но разрушение их поверхности возможно за счет высокой скорости образования пузырьков газа, что приводит к росту давления газа внутри пористой структуры внешнего каталитического слоя и к механическому отслоению отдельных частичек катализатора.

Электроды из никелевой сетки. Эти электроды не требуют дополнительных операций по нанесению защитного покрытия, а позволяют сразу перейти к нанесению каталитического покрытия. Для удобного представления результатов окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах, удобно сравнивать получен-

Таблица 3. Снижение перенапряжения на аноде относительно никелевой сетки (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, мА/см^2		
	250–350	400–550	650–1000
Сетка из стали 12Х18Н10Т до испытаний	От 45 до 75 мВ	От 75 до 100 мВ	От 100 до 150 мВ
Н1/Ni до испытаний	От 45 до 83 мВ	От 80 до 140 мВ	От 110 до 210 мВ
Н1/Ni после испытаний	От 0 до 10 мВ	От 10 до 24 мВ	От 24 до 50 мВ
Ст1/Ni до испытаний	От 115 до 140 мВ	От 150 до 190 мВ	От 210 до 300 мВ

Таблица 4. Снижение перенапряжения на катоде относительно сетки из стали 12Х18Н10Т (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, мА/см^2		
	250–350	400–550	650–1000
Сетка из никеля	От 65 до 68 мВ	От 66 до 67 мВ	От 55 до 66 мВ
Н1/Ni до испытаний	От 95 до 108 мВ	От 100 до 107 мВ	От 111 до 144 мВ
Н1/Ni после испытаний	От 180 до 194 мВ	От 197 до 212 мВ	От 221 до 248 мВ
Ст1/Ni до испытаний	От 108 до 132 мВ	От 142 до 175 мВ	От 210 до 248 мВ

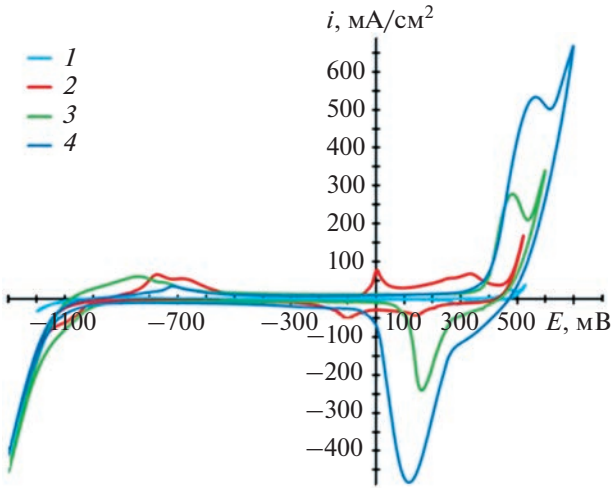


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы электродов с различными каталитическими покрытиями на основе никеля: *1* – никелевая сетка, *2* – Ni/Ni–Co; *3* – Ni/ПНК; *4* – Ni/ПНК + P. $T = 90°C$, $p = 1$ атм.

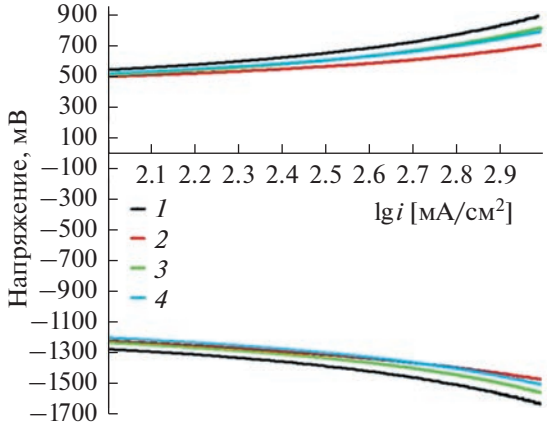


Рис. 10. Поляризационные кривые катализаторов выделения водорода кислорода на никелевых электродах: *1* – никелевая сетка, *2* – Ni/Ni–Co; *3* – Ni/ ПНК; *4* – Ni/ПНК + P. $T = 90°C$, $p = 1$ атм.

ные данные циклических вольтамперограмм относительно электрода из никелевой сетки.

Как видно из рис. 9, площадь циклической вольтамперограммы никелевой сетки в разы меньше электродов, покрытых каталитическим слоем. Никелевая сетка с осажденным на ней никелевым порошком ПНК-ОТ2 позволила значительно расширить активную электрохимическую поверхность (рис. 9, кривая *3*). У такого электрода при 460 мВ наблюдается пик образования многослойного оксида, а пик восстановления оксидов находится при 160 мВ. В зоне выделения водорода отсутствуют явно видимые пики, что может свидетельствовать о недостаточном количестве электричества для восстановления всех образовавшихся оксидных пленок. Однако при окислении поверхности наблюдаются два пика при –847 и –750 мВ. Первый пик можно отнести к десорбции водорода, а второй к образованию α-фазы оксидной пленки.

Модифицирование поверхности этого же электрода путем химического осаждения частичек P_x в гипофосфите натрия (Ni/ПНК + P) позволило дополнительно развить поверхность. На рис. 9 видна возросшая площадь в области образования многослойного оксида и соответственно площадь его восстановления (кривая *4*). При этом пик образования β-фазы оксидной пленки сместился в более положительную сторону и теперь находится при 570 мВ, а пик десорбции, наоборот, сместился в более отрицательную сторону к 120 мВ. Это подтверждает возрастание затрат электричества на восстановление образовавшихся оксидных пленок. Вместе с этим электрод Ni/ПНК + P показывает гораздо меньшую зарядную емкость. При образовании первого монослоя оксида происходит смещение пика к –710 мВ, а первый пик десорбции водорода едва прослеживается при –775 мВ.

Наибольшую электрокаталитическую активность проявил электрод Ni/Ni–Co (рис. 9, кривая *2*). При 0 мВ можно увидеть пик, который указывает изменение степени окисление от Co^{2+} до Co^{3+}. А при –105 мВ идет уже обратный процесс понижения степени окисления от Co^{3+} до Co^{2+}, что связано с обратимыми превращениями биметаллической структуры электрода. При образовании многослойного оксида наблюдаются два анодных пика, при 260 мВ (почти не прослеживается) и при 339 мВ, что говорит о протекании процесса выделения кислорода в несколько стадий через несколько оксидных слоев. Наряду с этим при восстановлении оксидной пленки удалось выявить только один пик при 150 мВ. В катодной области при –1049 мВ хорошо прослеживается пик адсорбции водорода. В анодной области при –775 мВ выявленный пик можно отнести к десорбции водорода с поверхности сплава, а уже при –681 мВ идет образование первичной оксидной пленки.

Обычно ЦВА выполняется в довольно ограниченном диапазоне потенциалов, что исключает любую более высокую скорость выделения водорода и кислорода, но для изучения особенностей работы электродов при высоких плотностях тока удобно воспользоваться тафелевскими кривыми (рис. 10), результаты которых приведены в табл. 5 и табл. 6.

Анализ представленных данных показал, что в области выделения кислорода электрод Ni/ПНК показывает уменьшение перенапряжения при всех плотностях тока в среднем на 55 мВ относительно никелевой сетки. Для сравнения, электрод Ni/ПНК + P начинает демонстрировать незначительное снижение перенапряжения выделения

Таблица 5. Снижение перенапряжения на аноде относительно электрода из никелевой сетки (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, мА/см^2		
	250–350	400–550	650–1000
Ni/ПНК	От 39 до 50 мВ	От 53 до 65 мВ	От 63 до 77 мВ
Ni/ПНК + Р	От 38 до 49 мВ	От 53 до 67 мВ	От 73 до 101 мВ
Ni /Ni–Co	От 75 до 93 мВ	От 100 до 123 мВ	От 139 до 189 мВ

Таблица 6. Снижение перенапряжения на катоде относительно электрода из никелевой сетки (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, мА/см^2		
	250–350	400–550	650–1000
Ni/ПНК	От 49 до 53 мВ	От 56 до 59 мВ	От 66 до 71 мВ
Ni/ПНК + Р	От 81 до 88 мВ	От 91 до 98 мВ	От 107 до 128 мВ
Ni /Ni–Co	От 67 до 78 мВ	От 83 до 98 мВ	От 114 до 152 мВ

кислорода только при высоких плотностях тока. Уменьшение размеров частичек Ni–Co катализатора, нанесенного на никелевую сетку, до субмикронного уровня, увеличивших электродную поверхность, доступную для электролита, создает монотонное уменьшение перенапряжения кислорода при росте плотности тока вплоть до 1000 мА/см^2

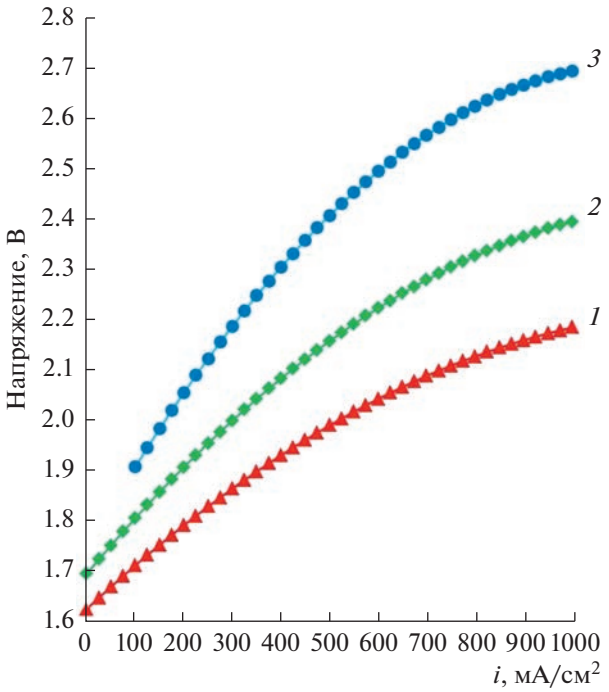


Рис. 11. Вольт-амперные характеристики экспериментальной щелочной электролизной ячейки с исследуемыми электродами Ni/Ni–Co и мембранами. *1* – диафрагма MPEI, *2* – Мембрана 1, *3* – Мембрана 2.

Тафелевские кривые в катодной области показывают снижение перенапряжения выделения водорода на Ni/ПНК относительно никелевой сетки, что можно объяснить значительно возросшей активной электрохимической поверхностью за счет электроосаждения никелевого порошка. При малых и средних плотностях тока, вплоть до 550 мА/см^2, электрод Ni/ПНК + Р позволяет снизить перенапряжение относительно Ni/Ni–Co-электрода в среднем на 10 мВ. Однако уже при плотностях тока свыше 550 мА/см^2 на Ni/Ni–Co-электроде уменьшается значение катодной поляризации относительно Ni/ПНК + Р на величину до 24 мВ, что делает его более предпочтительным с точки зрения энергоэффективности.

На рис. 11 представлены результаты испытаний электролизной ячейки с электродами Ni/Ni–Co и сепараторами: диафрагмой MPEI, Мембраной 1 и Мембраной 2. Полученные ВАХ полностью подтверждают данные из табл. 2. Наименьшее напряжение разложения воды показала ячейка с диафрагмой MPEI. Эта диафрагма обладает наибольшей электропроводностью и пористостью, что значительно облегчает перенос иона OH^-, не создавая дополнительных омических сопротивлений (рис. 11, кривая *1*). Однако данный тип диафрагм не устойчив к кроссоверу газов, что требует дополнительного использования систем доочистки генерируемых газов анодного и катодного контура. Переход от диафрагмы MPEI к Мембране 1 вызвал увеличение напряжения на ячейке (рис. 11, кривая *2*), которое наблюдалось во всем диапазоне плотностей тока и составило от 70 до 210 мВ.

Дальнейшие испытания щелочной электролизной ячейки с многослойной Мембраной 2 (рис. 11, кривая *3*) также привели к значительному росту

напряжения разложения воды. При этом процесс электролиза удалось стабильно проводить при плотности тока не менее 1000 мА/см^2. При меньших плотностях тока выделения газов на электродах визуально не наблюдалось. Это явление можно объяснить недостаточной величиной электрического поля для переноса гидроксид-иона OH^-. Возможно чрезвычайно малые размеры пор наружных слоев Мембраны 2 блокируют перенос ионов OH^- через тело мембраны. Относительно Мембраны 1 увеличение напряжения составило величину от 102 до 300 мВ. При этом ВАХ в случае Мембраны 2 обладает тенденцией к более высокой скорости роста напряжения с увеличением плотности тока по сравнению с остальными сепараторами. Это можно объяснить наиболее низким значением удельной электропроводности Мембраны 2 относительно Мембраны 1 и диафрагмы MPEI.

Возросшие значения удельных энергозатрат на процесс электролиза воды в ячейках с Мембранами 1 и 2 могут быть компенсированы устойчивостью исследуемых мембран к перепадам давлений между электродными камерами, что в перспективе поможет отказаться от дорогостоящих систем очистки генерируемого водорода и кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложены методы синтеза и приведены результаты исследований новых мембранных материалов, позволяющих в перспективе создать новое поколение ВЩЭ. Один из методов заключается в использовании фазовой инверсии с заполнением формирующейся пористой структуры гидрогелем гидроксида циркония. Второй метод позволяет синтезировать многослойный полимерный материал без фазовой инверсии, путем последовательного нанесения чередующихся слоев полимера и прекурсора гидрофильного наполнителя, с последующим гидролизом и заполнением внутренних слоев гидрогелем гидроксида циркония. Стоит отметить, что использование многослойной мембраны с внутренними и наружными слоями полимера позволило решить проблему удержания гидрогеля внутри тела мембраны. А перенос иона OH^- через Мембрану 2 возможен по цепи полимера и требует дальнейшего изучения.

Предложенные материалы уступают пористым диафрагмам по удельной электропроводности, но позволяют достичь чистоты газов, сопоставимой с электролизерами с ТПЭ. В отличие от известных анионообменных материалов, содержащих азот в составе функциональных ионогенных групп, основой предлагаемых материалов являются щелочестойкие полимеры и гидрофильные наполнители, ресурс которых составляет десятки тысяч часов и подтвержден результатами использования диафрагм Zirfon Perl в условиях промышленного щелочного электролиза.

Материалы не имеют аналогов, описанных в научной литературе. Предметом дальнейших исследований является состав и условия синтеза микрослоев многослойной мембраны, а также процессы старения гидрогеля гидроксида циркония.

Проведены исследования работы различных типов электродов в области высоких плотностей тока для перспективных щелочных электролизных батарей, состоящих из мембранно-электродных блоков. Было продемонстрировано влияние осаждения различных типов катализаторов на поверхность никелевой основы электрода в гальванической ванне, что делает данные методики наиболее близкими к массовому промышленному применению. Наименьшие значения перенапряжений выделения кислорода показал Ni/Ni–Co-электрод. В катодной области выделения водорода высокую каталитическую активность проявили электроды Ni/ПНК + Р и Ni/Ni–Co. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение устойчивости данных типов электродов для длительной работы при высоких плотностях тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках гранта РНФ “Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами”, проект № 22-29-01429 “Щелочной электролизер воды на основе анионообменных мембран”, 2022–2023 гг.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, H.I., Mehdi, M. Kim, K.S., Cho, H.S., Kim, M.J., Cho, W.C., Rhee, Y.W., and Kim, C.H., Advanced Zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode, *J. Membr. Sci.*, 2020, vol. 616, p. 118541.
2. Ju, W., Heinz, M.V.F., Pusterla, L., Hofer, M., Fumey, B., Castiglioni, R., Pagani, M., Battaglia, C., and Vogt, U., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, p. 4829.
3. Henkensmeier, D., Najibah, M., Harms, C., Zitka, J., Hnat, J., and Bouzek, K., Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, 2021, vol. 18, p. 024001-1.
4. Hickner, M., Herring, A., and Coughlin, B., Anion Exchange Membranes: Current Status and Moving Forward, *J. Polymer Sci.: Part B, Polymer Ser.*, 2013, vol. 51, p. 1727.
5. Vincent, I., Kruger, A., and Bessarabov, D., Hydrogen production by water electrolysis with an ultrathin an-

ion-exchange membrane (AEM), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 11347.

6. Pavel, C.C., Cecconi, F., Emiliani, C., Santiccioli, S., Scaffidi, A., Catanorchi, S., and Comotti, M., Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 1378.
7. Кулешов, В.Н., Кулешов, Н.В., Курочкин, С.В., Григорьева, О.Ю. Синтез и исследование электродно-диафрагменных блоков для щелочного электролиза воды. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 253. [Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Kurochkin, S.V., and Grigor'eva, O.Yu., Synthesis and Investigation of Electrode–Diaphragm Assemblies for Alkaline Water Electrolysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 464.]
8. Кулешов, Н.В., Кулешов В.Н., Довбыш, С.А., Курочкин, С.В., Удрис, Е.Я., Славнов, Ю.А. Полимерные диафрагмы на основе полисульфона для электрохимических устройств со щелочным электролитом. *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. С. 802. [Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Kurochkin, S.V., Udris, E.Y., and Slavnov, Y.A., Polysulfone-Based Polymeric Diaphragms for Electrochemical Devices with Alkaline Electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 930.]
9. Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., Grigoriev, S.A., Modisha, P., and Bessarabov, D.G., Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 26070.
10. Liu, Z., Sajjad, S. D., Gao, Y., Yang, H., Kaczur, J.J., and Masel, R.I., The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 29661.
11. Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Grigoriev, S.A., Kurochkin, S.V., and Millet, P., Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 29441.
12. Кулешов, В.Н., Кулешов, Н.В., Курочкин, С.В. Высокоэффективные электроды для щелочного электролиза воды. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. С. 1112. [Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., and Kurochkin, S.V., High Efficiency Electrodes for Alkaline Electrolysis of Water, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, vol. 93, p. 1146.]
13. Moranchell, F.A.S., Pineda, J.M.S., Perez, J.N.H., Silva-Rivera, U.S., Escobedo, C.A.C., and Huerta, R. de G.G., Electrodes modified with Ni electrodeposition decrease hexavalent chromium generation in an alkaline electrolysis process, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 13683.
14. Marijan, D., Vukovic, M., Pervan, P., and Milunb, M., Surface Modification of Stainless Steel-304 Electrode. Voltammetric, Rotating Ring-Disc Electrode and XPS Studies, *Croatica Chem. Acta*, 1999, vol. 4, p. 737.
15. Todoroki, N. and Wadayama, T., Electrochemical stability of stainless-steel-made anode for alkaline water electrolysis: Surface catalyst nanostructures and oxygen evolution overpotentials under applying potential cycle loading, *Electrochem. Commun.*, 2021, vol. 122, p. 106902.
16. Durovic, M., Hnat, J., Bernacker, C.I., Rauscher, T., Rontzsch, L., Paidar, M., and Bouzek, K., Nanocrystalline $Fe_{60}Co_{20}Si_{10}B_{10}$ as a cathode catalyst for alkaline water electrolysis: Impact of surface activation, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 306, p. 688.
17. Xiao, L., Yao, P., Xue, T., and Li, F., One-step electrodeposition synthesis of Ni/NiS_x@NF catalyst on nickel foam (NF) for hydrogen evolution reaction, *Molec. Catal.*, 2021, vol. 511, p. 111694.