

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 3

Март 2023



# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



[www.sciencejournals.ru](http://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 3, 2023

---

## Специальный выпуск на основе докладов на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г.). Часть 2

Анализ экспериментальных результатов измерения концентрации дефектов  
в поверхностном слое оксида церия, допированного акцептором

*И. Рус* 119

Свойства литийпроводящей керамики  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , полученной методом  
искрового плазменного спекания

*Г. Б. Кунишина, О. О. Шичалин, А. А. Белов, Е. К. Папынов, И. В. Бочарова, О. Б. Щербина* 124

Наноразмерный комплекс металл-ионообменных композитов в электрохимическом  
восстановлении кислорода

*Т. А. Кравченко, В. А. Крысанов, И. А. Головин* 134

Транспортные свойства  $\text{In}^{3+}$ - и  $\text{Y}^{3+}$ -допированного гексагонального перовскита  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$

*Р. Д. Андреев, И. А. Анохина, Д. В. Корона, А. Р. Гилев, И. Е. Анимца* 143

Влияние природы ионов  $d^0$  на электрохимическую активность редокс-пары  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$   
в оксифторидах с разупорядоченной структурой каменной соли

*К. В. Мищенко, О. А. Подгорнова, Н. В. Косова* 158

Предпосылки к созданию электрохимического планарного датчика на основе  
композита RGO–PPD–SiW для определения содержания изониазида  
в биологических жидкостях

*Е. Ю. Писаревская, А. Л. Ключев, О. Н. Ефимов, А. В. Шапагин, В. Н. Андреев* 167

Сравнительное исследование влияния механической активации и введения  
легкоплавких добавок на ионную проводимость  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

*А. А. Шиндров, Н. В. Косова* 176

---

## Реклама

Новое высокоточное российское оборудование для электрохимических измерений SmartStat®

*Е. А. Астафьев* 183

---



# АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО АКЦЕПТОРОМ<sup>1</sup>

© 2023 г. И. Рис\*

Физический факультет, Технион ИТ, Хайфа, 3200003 Израиль

\*e-mail: riess@technion.ac.il

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Дана теоретическая интерпретация последних экспериментальных результатов по зависимости концентрации малых поляронов от парциального давления кислорода,  $P(O_2)$  в мономолекулярном поверхностном слое допированного оксида церия. Проанализированы два разных типа экспериментальных условий. (1) Исследована полностью восстановленная поверхность  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$  и оценено взаимодействие в системе  $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$ . Экспериментальные данные объяснены возникновением металлоподобного поверхностного слоя, в первом приближении нейтрального, т.е., с пренебрежимо малым переходом заряда в объем. Поверхность становится металлоподобной потому, что внешние электроны на ионах  $Ce^{3+}$ , которые при низкой концентрации являются малыми поляронами, при высокой концентрации делокализуются. (2) Исследована поверхность  $Pt_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ . Экспериментальные данные, касающиеся взаимодействия  $[Pt^{3+}]_s - P(O_2)$ , объяснены образованием полупроводникового отрицательно заряженного мономолекулярного поверхностного слоя, образующего двойной слой с положительно заряженным объемом. Как в случае  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ , так и  $Pt_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  зависимость концентрации поверхностных дефектов от  $P(O_2)$  отличается от таковой в объеме.

**Ключевые слова:** поверхностные поляроны, двойной слой, восстановленный оксид церия, оксид церия, допированный Sm, оксид церия, допированный Pt, зависимость концентрации поверхностных дефектов от давления кислорода

DOI: 10.31857/S0424857023030118, EDN: HXGXWS

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Концентрацию дефектов в мономолекулярном поверхностном слое материала трудно определить. Однако, недавние РФЭС-измерения на глубину всего 0.4 нм в применении к оксиду церия, допированному акцептором, позволили определить концентрацию дефектов в этом слое, как функцию парциального давления кислорода  $P(O_2)$  [1–3]. Поскольку толщина мономолекулярного поверхностного слоя оксида церия равняется 0.34 нм, опубликованные экспериментальные данные можно отнести к концентрации дефектов в мономолекулярном слое у поверхности оксида. Сообщается о двух разных типах экспериментальных условий. В первом из них рассматривается полностью восстановленная поверхность ок-

сида церия, допированного примесью Sm,  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$  (SDC) и  $[Ce^{3+}]_s$ . Концентрацию ионов  $Ce^{3+}$  в поверхностном слое определяли, как функцию  $P(O_2)$  [2]. В этом оксиде акцепторы формируют локализованный заряд  $Sm^{3+}$ . При низких  $P(O_2)$  ионы “хозяина”  $Ce^{4+}$  восстанавливаются до  $Ce^{3+}$ . В другом эксперименте рассматривали оксид церия, допированный Pt,  $Pt_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  (PCO), и  $[Pt^{3+}]_s$ . Концентрацию ионов  $Pt^{3+}$  в поверхностном слое также определяли, как функцию  $P(O_2)$  [3]. В этом случае катион-допант  $Pt^{4+}$  в поверхностном слое восстанавливается до  $Pt^{3+}$  при относительно высоком давлении кислорода, при котором ионы “хозяина”  $Ce^{4+}$  не восстанавливаются. Восстановление  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$  происходит при намного более низком давлении  $P(O_2)$ . Изменение условий эксперимента приводит к совершенно другим значениям в соотноше-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

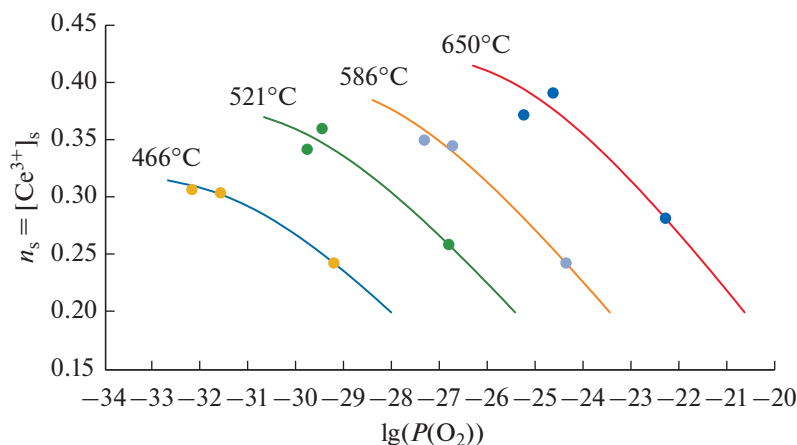


Рис. 1. Зависимость  $[Ce^{3+}]_s$  от  $P(O_2)$  на поверхности SDC. Сплошные линии — теория. ● — Экспериментальные точки [2].

ниях зависимости  $[Ce^{3+}]_s$  от  $P(O_2)$  и  $[Pr^{3+}]_s$  от  $P(O_2)$ .

## 2. КОНЦЕНТРАЦИЯ $Ce^{3+}$ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-x}$

В полностью восстановленном SDC поверхностная концентрация  $Ce^{3+}$  составляет долю  $\sim 0.3$  от поверхностной концентрации катионов; остальные — это ионы  $Ce^{4+}$  и  $Sm^{3+}$  (их доля  $\sim 0.2$ ). В этом случае малые поляроны (избыточный электрон на  $Ce^{3+}$ , который может перескакивать на соседний ион  $Ce^{4+}$ ) делокализуются благодаря экранированию взаимодействия электрон–фонон [4], и поверхность можно рассматривать как металлическую [5]. В то время как заряды могут переноситься от поверхности в объем, теория говорит о том, что переносится (если переносится) лишь небольшая доля металлического заряда, так что поверхность можно рассматривать как нейтральную. Высокая степень восстановления также дает высокую концентрацию кислородных вакансий,  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Объем  $CeO_2$  [6] и  $CeO_2$ , допированного Gd [7] (последний подобен SDC), представляет собой восстановленную кубическую гранецентрированную фазу, обозначаемую как  $\alpha$ -фаза. Эта  $\alpha$ -фаза способна выдержать лишь ограниченную концентрацию кислородных вакансий  $V_{b, \max}$  ( $\sim 10\%$  анионов), генерированных реакцией восстановления. При более высокой концентрации вакансий возникает новая фаза. Предполагается, что вышесказанное справедливо и для поверхностного слоя, как это имеет место в слоях, полученных эпитаксией, так что для восстановленной поверхности  $\alpha$ -фазы принимается ограниченная концентрация вакансий,  $V_{s, \max}$ .

Решение уравнений для зависимости  $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$  при условии, что (а) кислород равновесно обменивается с окружающей средой, (б) поверхностный слой металлический, (в) поверхностный слой нейтрален и (г) при низком давлении кислорода  $P(O_2)$  его хемосорбция ничтожно мала, дает [5]:

$$P(O_2)^{1/2} \frac{A_s + n_s}{2V_{s, \max} - A_s - n_s} e^{2n_s d_s / k T g_s} = K_s(T), \quad (1)$$

где  $A_s = [Sm^{3+}]_s$  — концентрация акцепторов в поверхностном слое,  $n_s = [Ce^{3+}]_s$  — поверхностная концентрация электронов (которые, как уже упоминалось, делокализованы на “металлической” поверхности) в единице объема,  $d_s$  — толщина поверхностного слоя,  $g_s$  — плотность состояний в зоне проводимости на единицу площади поверхности,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $K_s(T)$  — постоянная реакции восстановления.

Уравнение (1) дает очень слабую зависимость  $n_s$  от  $P(O_2)$ , грубо говоря,  $n_s \propto P(O_2)^{-0.02}$ . Эта слабая зависимость сильно отличается от зависимости концентрации электронов от  $P(O_2)$  в нейтральном объеме, которая описывается соотношением:  $n_b \propto P(O_2)^{-0.25}$ . Рисунок 1 показывает фитинг теоретического расчета (уравнение (1)) и экспериментальных данных для поверхностного слоя. Этот фитинг дает поверхностную плотность состояний  $g_s$  [5],

$$g_s = 1.4 \times 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}, \quad (2)$$

из которой можно получить эффективную массу электрона:  $m_{\text{eff}, s} = 3.3 m_e$  (где  $m_e$  — масса свободного электрона). Значение поверхностной концентрации акцепторов определено как  $A_s = 0.28$ , что отличается от значения для объема,  $A_b = 0.2$  (в единицах доли катионов). Величина  $A_s = 0.28$  согласуется с экспериментом [2]. Как показано на

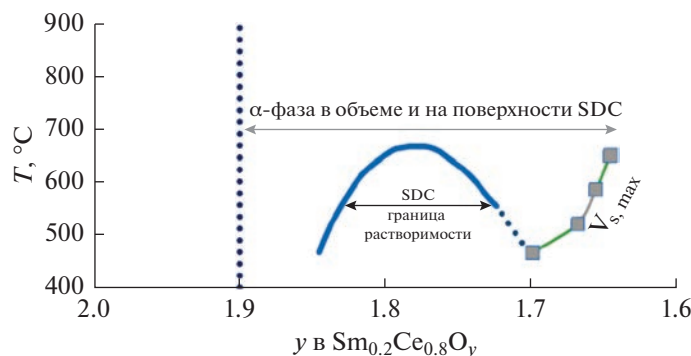


Рис. 2. Фазовая диаграмма восстановленной поверхности SDC [5].

рис. 2, значения  $V_{s, \max}$  при четырех температурах дают границу  $\alpha$ -фазы на восстановленной поверхности. Граница растворимости на рис. 2 взята для восстановленной  $\alpha$ -фазы в объеме [5].

### 3. КОНЦЕНТРАЦИЯ $\text{Pr}^{3+}$ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$

В РСО поверхностная концентрация малых поляронов, т.е., электронов на  $\text{Pr}^{3+}$ , равняется доле катионов 0–0.1; эти электроны способны перескакивать лишь на ограниченное число соседних ионов  $\text{Pr}^{4+}$ , а не на гораздо большее число соседних ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . Как результат, поверхность, как и объем, проявляет полупроводниковые свойства. Благодаря различию энергий межатомного взаимодействия на поверхности и в объеме, следует ожидать переноса заряда с поверхности в объем. Результаты, полученные для отрицательно заряженной поверхности, согласуются с экспериментом [8]. В этом случае пространственный заряд в объеме положителен. Этот пространственный заряд описывается уравнением Пуассона. Поскольку оксид в целом нейтрален, поверхностный заряд по величине равняется объемному пространственному заряду. Поскольку для аналитического решения уравнения для зависимости  $[\text{Pr}^{3+}]_s - P(\text{O}_2)$  требуется лишь знание интегрального пространственного заряда, нет нужды детально решать уравнение распределения пространственного заряда, следовательно, не требуется проводить двойное интегрирование уравнения Пуассона. Решение уравнений для зависимости  $[\text{Pr}^{3+}]_s - P(\text{O}_2)$  при условиях, что (а) кислород равновесно обменивается с окружающей средой, (б) взаимодействие  $\text{Pr}-\text{Pr}$  ничтожно мало, (в) поверхностный слой заряжен отрицательно, образуя двойной слой с положительно заряженным объемом, и (г) хемосорбция кислорода ничтожно мала (из-

за того, что в РФЭС-измерениях применяется сверхвысокий вакуум) дает [8]:

$$P_s^4 = e^{f_s \delta_s / kT} K_s(T) (P_{0,s} - P_s)^2 P(\text{O}_2)^{-1/2}, \quad (3)$$

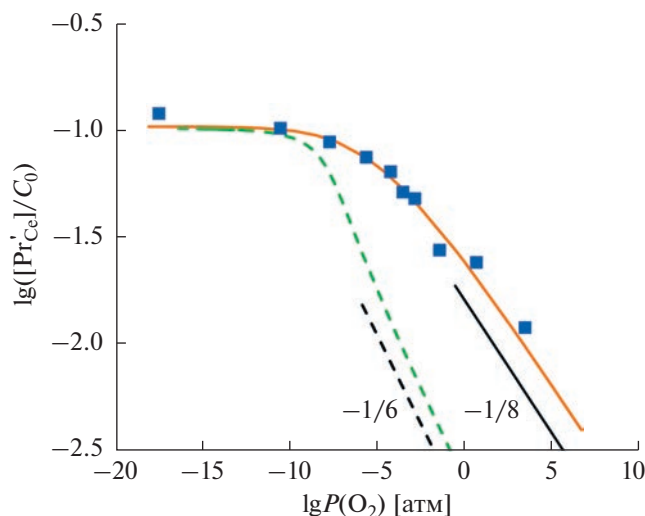
где  $P_s = [\text{Pr}^{3+}]_s$  в обозначениях Крегера–Винка равняется  $\left[ \text{Pr}'_{\text{Ce}} \right]_s$ .  $P_{0,s}$  — полная концентрация ионов  $\text{Pr}$  на поверхности, в то время как в состояниях ионизации 4+ или 3+ находится номинально 10% катионов,  $K_s(T)$  — константа, пропорциональная константе реакции восстановления для стехиометрической поверхности,  $\delta_s$  — отклонение от стехиометрии в поверхностном слое, и  $f_s \delta_s$  — изменение энтальпии восстановления  $\Delta H_s^0$  с ростом нестехиометрии поверхности, как это было показано для объема [9]:

$$\Delta H_s^0(\delta_s) = \Delta H_s^0(0) + f_s \delta_s. \quad (4)$$

На рис. 3 показан фитинг теории (уравнение (2)) и экспериментальных результатов [3]. Он дает  $f_s = 0$  и долю катионов  $P_{0,s} = 0.105$ , что близко к номинальному значению 0.1. Исчезновение  $f_s$  указывает на то, что энтальпия поверхностного восстановления не чувствительна к изменениям стехиометрии в интервале  $0 < \delta_s < 0.05$  при температуре эксперимента 450°C. Это может быть вызвано более низкой энергией реакции поверхностных дефектов и повышенным дефектообразованием из-за разупорядочения, не зависящего от нарушений стехиометрии. Предельное уравнение для высокого давления кислорода ( $P_s \ll P_{0,s}$ ) таково:  $P_s = [\text{Pr}^{3+}]_s \propto P(\text{O}_2)^{-1/8}$ .

На рис. 3 также показано, что концентрация ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в нейтральном объеме, как функция  $P(\text{O}_2)$ , отличается от случая поверхности: она дается уравнением

$$P_b^3 = 2e^{f_b \delta_b} K_b(T) (P_{0,b} - P_b)^2 P(\text{O}_2)^{-1/2}, \quad (5)$$



**Рис. 3.** Зависимость  $[Pr^{3+}] = [Pr_{Ce}^{3+}]$  от  $P(O_2)$  в PCO. Сплошные линии — поверхность, пунктир — объем. ■ — экспериментальные точки при 450°C [3].

где  $P_b = [Pr^{3+}]_b = [Pr_{Ce}^{3+}]_b$ , а нижним индексом “b” обозначены параметры нейтрального объема, т.е., лежащего за пределами области пространственного заряда. Уравнение (5) применяется при  $f_b = -6 \text{ эВ}/\delta_b$  и  $P_{0,b} = 0.103$ . Предельное уравнение для высокого давления кислорода таково:  $[Pr^{3+}]_b \propto P(O_2)^{-1/6}$  [3].

Различие между поверхностью и объемом состоит прежде всего в асимптотическом поведении на предельно высоких  $P(O_2)$ :  $[Pr^{3+}]_s \propto P(O_2)^{-1/8}$  для поверхностного слоя, в сравнении с формулой  $[Pr^{3+}]_b \propto P(O_2)^{-1/6}$  для объема. К тому же концентрация восстановленных ионов  $Pr^{3+}$  у поверхности сохраняется при более высоких  $P(O_2)$ , чем в объеме. Это объясняется более слабыми связями в поверхностном слое, обеспечивая потерю кислорода, поэтому-то концентрация восстановленных ионов  $Pr^{3+}$  у поверхности и сохраняется при более высоких  $P(O_2)$ , чем в объеме.

В экспериментах работы [3] давление кислорода в поверхностном слое контролировали электрохимическим методом; оно достигало  $10^{-5}$  атм. Давление кислорода в газовой фазе задавалось условиями РФЭС-измерений, а они проводились в сверхвысоком вакууме. Это показывает, что поверхность не находится в равновесии с окружающей средой. Она находится в равновесии только с объемом.

В отличие от случая SDC, в PCO концентрация допанта на поверхности и в объеме одинакова ( $\sim 10\%$  катионов). Это может быть результатом

метода, примененного при создании слоя PCO, — импульсного лазерного осаждения на подложке при 750°C, с последующим тестированием при 450°C [3]. О применении отжига не сообщалось. В случае SDC допированный оксид также готовили методом импульсного лазерного осаждения на подложку, на этот раз при 650°C, но затем следовал отжиг при 650°C в течение 1 ч [2]. Очевидно, отжиг приводил к различию концентраций в объеме и на поверхности.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимости от давления кислорода концентраций дефектов —  $Ce^{3+}$  в  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$  (SDC) и  $Pr^{3+}$  в  $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  (PCO) — в мономолекулярном поверхностном слое и в объеме сильно различаются. Поверхность SDC становится сильно восстановленной при относительно высоких  $P(O_2)$ , при которых объем SDC восстановлен не очень сильно. На сильно восстановленной поверхности SDC экспериментальная зависимость  $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$  [2] объясняется тем, что “металлизированная” поверхность приблизительно нейтральна. Избыточный электрон на  $Ce^{3+} = Ce_{Ce}'$ , сгенерированный восстановлением катиона-хозяина  $Ce^{4+}$ , делокализуется при высокой концентрации на восстановленной поверхности. Из-за металлизации поверхности зависимость  $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$  очень слабая.

Фитинг теоретических расчетов и экспериментальных данных для SDC дает представление о ряде параметров [5]. (1) Концентрация акцептора  $Sm^{3+}$  на поверхности (доля катионов 0.28) выше, чем в объеме (0.2) (что подтверждается экспериментально). Следующие параметры доступны для экспериментального определения: (2) поверхность металлизирована, (3) поверхность нейтральна, (4) плотность электронных состояний на единицу энергии и в единицу площади поверхности равняется  $g_s = 1.4 \times 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ , (5) эффективная масса электрона равняется  $m_{\text{eff},s} = 3.3m_e$ , (6) восстановленная поверхность представляет собой кубическую гранецентрированную  $\alpha$ -фазу с предельно высокой концентрацией вакансий  $V_{s,\text{max}}$ , (7) хотя диаграмма восстановленной  $\alpha$ -фазы и похожа на диаграмму объема, но реализуется она при гораздо более высоком давлении кислорода, чем в объеме.

В случае PCO при рассматриваемых относительно высоких  $P(O_2)$  катионы “хозяина”  $Ce^{4+}$  устойчивы, в то время как ионы допанта  $Pr^{4+}$  восстанавливаются до  $Pr^{3+}$ . Экспериментальные соотношения для поверхности [3] объясняются [8] полупроводниковым характером поверхности и объема и переносом заряда с поверхности в объем с образованием двойного слоя, в котором поверх-

ность заряжена отрицательно. Для теоретического расчета требуется только частное решение уравнения Пуассона для пространственного заряда в объеме. Соотношение для зависимости  $[Pr^{3+}]_s - P(O_2)$  на поверхности отличается от такового  $[Pr^{3+}]_b - P(O_2)$  в объеме; пределы для высоких  $P(O_2)$  также различны. Ионы  $Pr^{3+}$  на поверхности сохраняются при более высоких  $P(O_2)$ , чем в объеме, благодаря более низкой энергии образования, чем в объеме [3]. При описанных условиях эксперимента энтальпия восстановления поверхности РСО не чувствительна к отклонениям от стехиометрии, в отличие от энтальпии восстановления объема, которая при отклонениях от стехиометрии снижается.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана институтом Технион, грант № 2023320.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oswald, S., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013. March 15.
2. Chueh, W.C., McDaniel, A.H., Grass, M.E., Hao, Y., Jabeen, N., Liu, Z., S. Haile, M., McCarty, K.F., Bluhm, H., and El Gabaly, F., Highly Enhanced Concentration and Stability of Reactive  $Ce^{3+}$  on Doped  $CeO_2$  Surface Revealed in Operando, *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 1876.
3. Lu, Q., Vardar, G., Jansen, M., Bishop, S.R., Waluyo, I., Tuller, H.L., and Yildiz, B., Surface Defect Chemistry and Electronic Structure of  $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  Revealed in Operando, *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, p. 2600.
4. Devreese, J.T. and Peeters, F.M., *Electron-phonon interaction in two-dimensional systems: polaron effects and screening*, in: *Phys. Two-Dimensional Electron Gas*, Springer USA, 1987, p. 131–182.
5. Riess, I., Analysis of point defect concentrations in highly reduced, monomolecular surface layer of doped ceria, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 373, p. 115791.
6. Ricken, M., Nölting, J., and Riess, I., Specific Heat and Phase Diagram of Non Stoichiometric Ceria ( $CeO_{2-\delta}$ ), *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 54, p. 89.
7. Stelzer, N., Nölting, J., and Riess, I., Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol. %  $Gd_2O_3$  Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements, *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 117, p. 392.
8. Riess, I., Analysis of the unique dependence on oxygen pressure of  $Pr^{3+}$  concentration in the surface of Pr doped ceria, *Solid State Ionics*, 2022, vol. 380, p. 115899.
9. Chatzichristodoulou, C. and Hendriksen, P.V., Analysis of the unique dependence on oxygen pressure of  $Pr^{3+}$  concentration in the surface of Pr doped ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B481.

УДК 541.135.4

## СВОЙСТВА ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ<sup>1</sup>

© 2023 г. Г. Б. Куншина<sup>а</sup>, \*, О. О. Шичалин<sup>б</sup>, А. А. Белов<sup>б</sup>, Е. К. Папынов<sup>б</sup>,  
И. В. Бочарова<sup>а</sup>, О. Б. Щербина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья – обособленное подразделение ФИЦ  
“Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

<sup>б</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

\*e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Поступила в редакцию 16.07.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Представлены результаты получения литийпроводящей керамики состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  методом искрового плазменного спекания (ИПС). Предложенный подход позволяет на первом этапе синтезировать из нитратно-пероксидного прекурсора монофазные порошки твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , последующая консолидация которых методом ИПС обеспечивает формирование керамики с высокой Li-ионной проводимостью и плотностью на уровне 97–98%. Изучена микроструктура и электрохимические свойства керамики  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

**Ключевые слова:** литийпроводящий твердый электролит, искровое плазменное спекание, керамика, ионная проводимость, электрохимический импеданс, микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0424857023030064, **EDN:** HWRSMR

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появляется много публикаций о новых приложениях твердых электролитов с Li-ионной проводимостью в виде селективных твердоэлектролитных мембран в электрохимических устройствах для извлечения Li электролизом из морской воды или для извлечения металлического лития из отработанных литий-ионных аккумуляторов [1, 2]. Для этих целей необходимо применять плотные мембраны с высокой ионной проводимостью. Одним из подходов к решению этой проблемы является использование флюсов с низкой температурой плавления [3]. Для улучшения спекания литийпроводящей керамики применяют спекающие добавки ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), которые способствуют уплотнению образцов и повышают  $\text{Li}^+$ -ионную проводимость [4, 5]. Также уделяется внимание использованию различных методов для получения керамики без вспомогательных веществ для спекания.

Для приготовления литийпроводящей керамики с высокой плотностью и менее дефектной структурой используют различные способы спе-

кания (классическое, микроволновое, искровое плазменное спекание, горячее прессование). Метод искрового плазменного спекания (ИПС) представляет собой высокотехнологичный подход в новом поколении синтеза керамики и является мировым трендом в области создания современных керамических материалов функционального назначения [6]. Особенность технологии заключается в высокоскоростной консолидации дисперсных материалов различного химического и фракционного состава за счет электроимпульсного нагрева при механическом сдавливании [7]. Установленными преимуществами метода ИПС перед традиционными технологиями являются: 1) низкие температуры спекания, 2) короткое время цикла спекания (минуты), низкое энергопотребление, 3) однородный нагрев материала, 4) контроль градиента температуры, 5) отсутствие спекающих добавок и пластификаторов для формирования конечной таблетки, 6) спекание порошков с широким гранулометрическим составом, 7) достижение максимальной плотности материала (до 100% от теоретической), 8) одностадийное спекание, 9) очистка поверхности частиц под действием тока. Кроме того, высокоскоростной нагрев обеспечивает формирование уникальных физико-химических характеристик и свойств получаемых материалов [8]. Обеспечен синтез мета-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

стабильных материалов с сохранением этого состояния. Управление фазовыми превращениями достигается за счет исключения или инициирования твердофазных химических взаимодействий в процессе обработки материала.

Преимущества метода ИПС могут быть использованы при изготовлении твердоэлектролитных мембран, композитных электродов и полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [9, 10]. Авторы работы [11] использовали метод ИПС для спекания порошков твердого электролита со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$  и  $\text{Fe}$ ). Метод ИПС обеспечивает получение образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с высокой плотностью (98%) при более низкой температуре и коротком времени, чем классическое спекание, избегая сегрегации примесных фаз. Однако публикации о применении метода ИПС для получения литийпроводящей керамики со структурой NASICON немногочисленны и противоречивы [10–14].

Ранее мы изучали электрохимические, термические и механические свойства твердого электролита со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , приготовленного по традиционной керамической технологии (методом холодного прессования с последующим высокотемпературным спеканием) [15, 16].

Цель настоящей работы заключалась в консолидации методом искрового плазменного спекания высокоплотной литийпроводящей керамики  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) и изучении ее физико-химических характеристик и электрохимических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

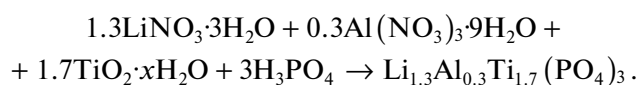
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-4. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия). Удельную поверхность измеряли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300. Микроструктуру керамики LATP изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДС) Bruker (Германия). Удельную плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer TM “ОНАУС Corporation” (США). Гранулометрический состав исследовали на гранулометрическом анализаторе Analysette-22

NanoTec/MicroTec/XT “Fritsch” (Германия). Распределение зерен керамики по размерам определяли по сканам СЭМ с помощью программы Scan Master, которая позволяет выделять на изображении объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. Химический состав порошков и керамики LATP анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Пробы для анализа готовили разложением в смеси кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ионную проводимость ( $\sigma$ ) керамики LATP измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в диапазоне частот от 10 Гц до 2 МГц в ячейке с блокирующими графитовыми электродами импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Электронную проводимость определяли методом потенциостатической хроноамперометрии (ПХА) [17, 18] с использованием потенциостата P-8 (Elins, Россия).

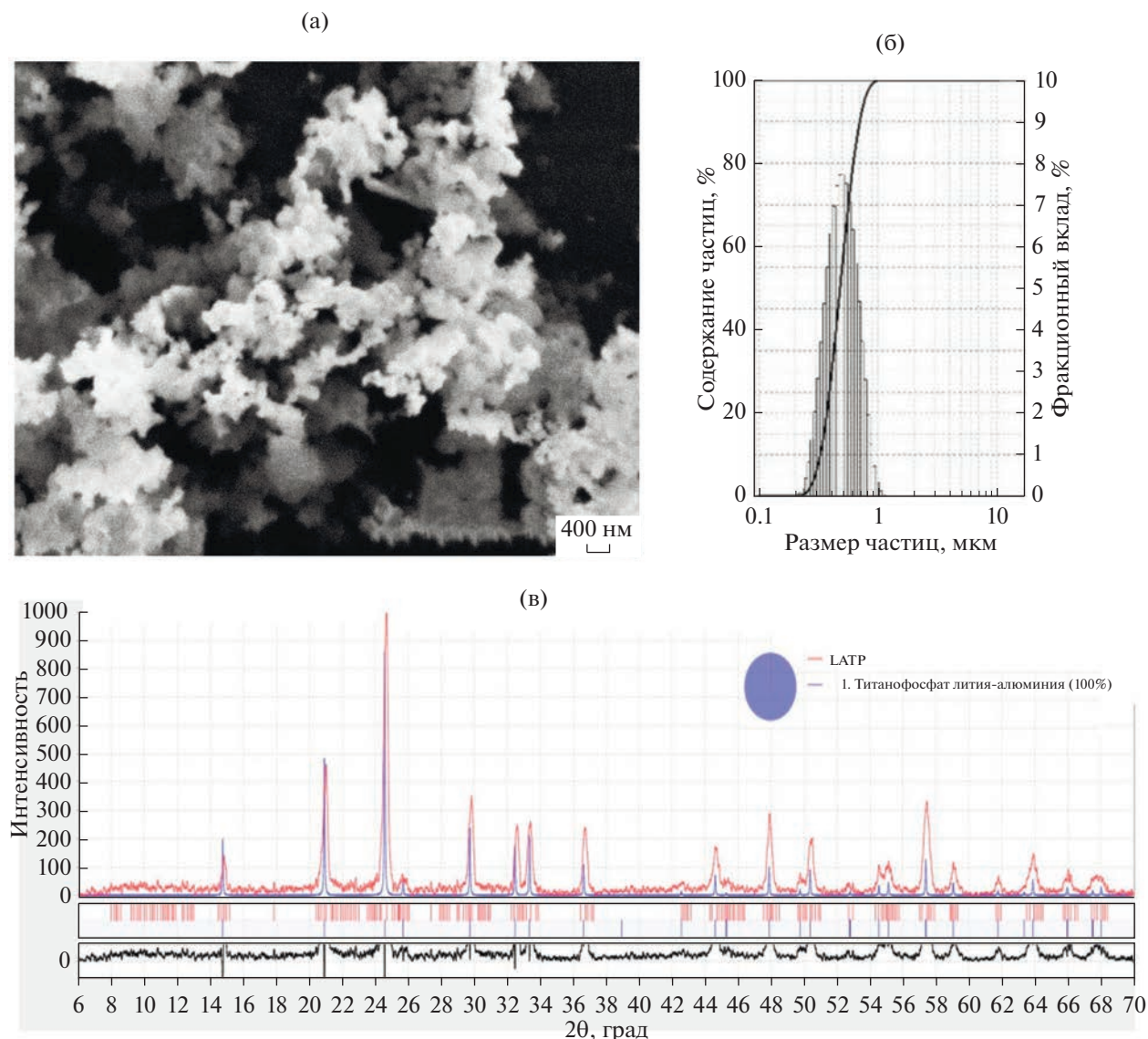
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Получение порошков LATP

Монофазные, хорошо окристаллизованные порошки твердого электролита LATP были синтезированы из жидкофазного нитратно-пероксидного прекурсора при температуре 700–800°C [15]. В качестве исходных веществ для синтеза LATP использовали  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  “х. ч.”,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  “ос. ч.”,  $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  “ч.”,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  “ос. ч.”,  $\text{H}_2\text{O}_2$  “экстра”,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  “имп”. Все реактивы использовали без дополнительной очистки. Состав шихты на 15 г конечного продукта рассчитывали по стехиометрии твердофазной реакции:



Отличительной особенностью метода синтеза по сравнению с известными литературными данными является использование в качестве титаносодержащего компонента свежесозданного гидратированного гидроксида титана  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , хорошо растворимого в  $\text{HNO}_3$ . В случае использования нерастворимого в воде алкоксида титана  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$  для получения гомогенного коллективного раствора требуется применение нерастворимых в воде органических дорогостоящих соединений алюминия ( $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ) и органических растворителей [19]. Водно-пероксидный раствор-прекурсор, содержащий 200–220 г/л в пересчете на целевой продукт LATP выпаривали при температуре 200–250°C с последующим прокаливанием осадка при 800°C в течение 1 ч. Выход целевого продукта составил 95–96%. Преимуществом способа является простота масштабиро-



**Рис. 1.** СЭМ-изображение (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б) и рентгенограмма (в) монофазного порошка LATP после кристаллизации при 800°C.

вания процесса в сравнении с разработанными авторами [20, 21] методами для широкомасштабного производства LATP, в которых требуется длительное высушивание (~24 ч) и измельчение в планетарной шаровой мельнице геля (>48 ч) или целевого продукта (~24 ч) после прокаливания.

Гранулометрический анализ порошков LATP после кристаллизации при 800°C (без дополнительного измельчения) демонстрирует мономодальное узкое распределение частиц по размерам в интервале 0.3–0.9 мкм с максимумом 0.5 мкм (рис. 1). Средний размер частиц порошков LATP, рассчитанный по величине удельной поверхности после кристаллизации при 800°C ( $6.1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), составлял 330 нм.

#### Получение керамики LATP методом ИПС

Полученные порошки LATP использовали для приготовления образцов керамики методом ИПС на установке Spark Plasma Sintering System SPS-515S (Dr.Sinter LAB<sup>TM</sup>, Япония) по схеме: 1 г порошка LATP помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру ( $10^{-5}$  атм.) и спекали. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, с периодичностью 12 импульсов/2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39.6 мс и пауза 6.6 мс. Температуру ИПС процес-

Таблица 1. Плотность образцов LATP

| Образец | Температура спекания, °С | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Относительная плотность, % |
|---------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1       | 800                      | 2.74                         | 92.9                       |
|         | 900                      | 2.84                         | 96.3                       |
|         | 1000                     | 2.85                         | 96.6                       |
| 2       | 800                      | 2.75                         | 93.2                       |
|         | 900                      | 2.86                         | 96.9                       |
|         | 1000                     | 2.87                         | 97.3                       |
| 3       | 800                      | 2.72                         | 92.2                       |
|         | 900                      | 2.88                         | 97.6                       |
|         | 1000                     | 2.88                         | 97.6                       |

са контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения 650°C). Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. ИПС консолидацию порошков LATP проводили в диапазоне 800–1000°C; скорость разогрева регулировали стадиями: 300°C/мин в диапазоне температур 20–650°C, от 650°C и выше — 100°C/мин. Ранее методом ДТА было установлено, что на термограмме керамики LATP не было обнаружено никаких термических эффектов вплоть до температуры плавления. Начало термического эффекта процесса плавления LATP на кривой ДСК составляет 1300°C [16]. Устойчивость керамики LATP в изученном интервале температур важна для ее практического применения.

Основными параметрами, контролирующими микроструктуру материала при ИПС, являются: давление прессования, скорость нагрева, температура и продолжительность спекания. Получены данные о зависимости скорости усадки порошков LATP от времени и температуры спекания. По dilatометрическим зависимостям проведен подбор режимов спекания: образцы выдерживали 1, 5, 10 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации составляло 50 МПа. Геометрические размеры полученных образцов цилиндрического типа: диаметр 10 мм, высота 4–5 мм.

Высокая относительная плотность керамики LATP (>92%) достигается уже в результате ИПС консолидации порошков из разных партий (1–3) одного состава при 800°C в течение 5 мин и плавно повышается до 97–98% от теоретического значения ( $\rho = 2.95 \text{ г/см}^3$  [22]) при повышении температуры до 900–1000°C (табл. 1). Оптимальной температурой ИПС можно считать  $T = 900^\circ\text{C}$ , по-

скольку практически не происходит повышения плотности таблеток при увеличении температуры до 1000°C. Достоинством метода ИПС является кратковременное (5–10 мин) спекание, которое позволяет избежать потери Li и нарушения стехиометрии образцов. Показано, что при оптимальном технологическом режиме (температура спекания 900°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин) максимально достигнутые значения плотности таблеток LATP составляли 97–98% (измеряли гидростатическим взвешиванием с использованием  $\text{CCl}_4$  в качестве иммерсионной жидкости).

На рис. 2 представлен внешний вид керамики LATP после ИПС (1) и последующего отжига (2) на воздухе, на необходимость этой процедуры указывают авторы [11, 12]. Таблетки LATP непосредственно после ИПС порошков в вакуумной камере с использованием графитовой пресс-формы содержат на поверхности и внутри участки темно-синего цвета, что может быть вызвано карбо-термическим восстановлением четырехвалентного  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$  в составе твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  [23, 24]. Последующий после ИПС отжиг таблеток в течение 2 ч при 900°C на воздухе приводит к окислению  $4\text{Ti}^{3+} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$  и исчезновению синего окрашивания таблеток [25].



Рис. 2. Вид керамики LATP после ИПС (1) и после пост-отжига на воздухе (2).

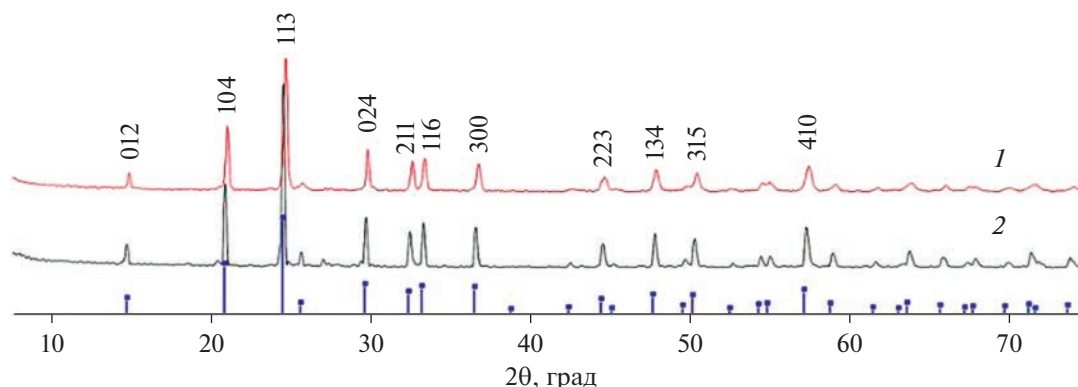


Рис. 3. Рентгенограммы LATP после ИПС (1) и после пост-отжига в течение 2 ч при 900°C (2).

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3) фазовый состав керамики после консолидации методом ИПС не изменился по сравнению с исходным порошком, дифракционные пики полностью совпадают с  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (ICDD 04-023-6701). После последующего отжига в течение 2 ч при 900°C интенсивность рентгеновских пиков на дифрактограмме увеличивается, а ширина уменьшается, что свидетельствует о росте зерен и повышении кристалличности образца.

Химический состав исходных порошков, а также таблеток после ИПС и после пост-отжига, определенный методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, был одинаков (в пределах погрешности измерения) и соответствовал теоретическому содержанию (табл. 2). Близкие значения химического состава для LATP из разных партий свидетельствуют о том, что процедура синтеза дает воспроизводимые результаты.

На рис. 4 представлено СЭМ-изображение и распределение элементов спеченной керамики LATP после ИПС и пост-отжига в течение 2 ч на основе энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС). Характеристическая энергия рентгеновского излучения элемента Li находится за пределами диапазона обнаружения ЭДС, поэтому приводятся данные только по элементар-

ным Ti, P, Al и O. Как следует из представленного рисунка, равномерное распределение элементов по объему частиц предполагает однородный химический состав образца LATP в объеме и на границах зерен.

Ионную проводимость ( $\sigma$ ) керамики LATP измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса, который получил широкое распространение в электрохимических исследованиях [26]. Спектры регистрировали в интервале частот  $1\text{--}2 \times 10^6$  Гц в ячейке с блокирующими графитовыми электродами. Годографы импеданса LATP на комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$  представляли собой комбинацию единичной полуокружности и луча, соответствующего измерениям импеданса на низких частотах (рис. 5). Для ионного проводника с высокой ионной проводимостью ( $10^{-3}\text{--}10^{-5}$  См/см) при использовании блокирующих электродов полуокружность в высокочастотном (МГц) диапазоне, обусловленная объемным импедансом, обычно закрывается областью зернограничного импеданса [16, 27]. Величину объемного ( $R_{\text{bulk}}$ ) и общего ( $R_{\text{total}}$ ) сопротивления твердого электролита LATP рассчитывали экстраполяцией левой и правой частей полуокружности на ось активных сопротивлений ( $Z'$ ) соответственно. Правая (низкочастотная отсечка) соответствует сумме объемного и зернограничного сопротивления твердого электролита  $R_{\text{total}}$  (рис. 5, кривые *a* и *b*).

Удельную общую ионную проводимость ( $\sigma_{\text{total}}$ ) рассчитывали с учетом геометрических размеров таблеток по формуле:

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

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

На рис. 5 представлены годографы импеданса LATP после ИПС (*a*) и после пост-отжига на воздухе в течение 2 ч (*b*) соответственно. Значение

Таблица 2. Химический состав порошков и керамики LATP

| Образец           | Содержание, мас. % |      |       |       |
|-------------------|--------------------|------|-------|-------|
|                   | Li                 | Al   | Ti    | P     |
| LATP (теор.)      | 2.35               | 2.11 | 21.53 | 24.24 |
| Исходный порошок1 | 2.47               | 2.27 | 19.7  | 23.7  |
| Исходный порошок2 | 2.27               | 2.12 | 19.87 | 24.0  |
| После ИПС         | 2.30               | 2.08 | 20.3  | 23.9  |
| + отжиг 2 ч       | 2.30               | 2.12 | 20.0  | 23.7  |

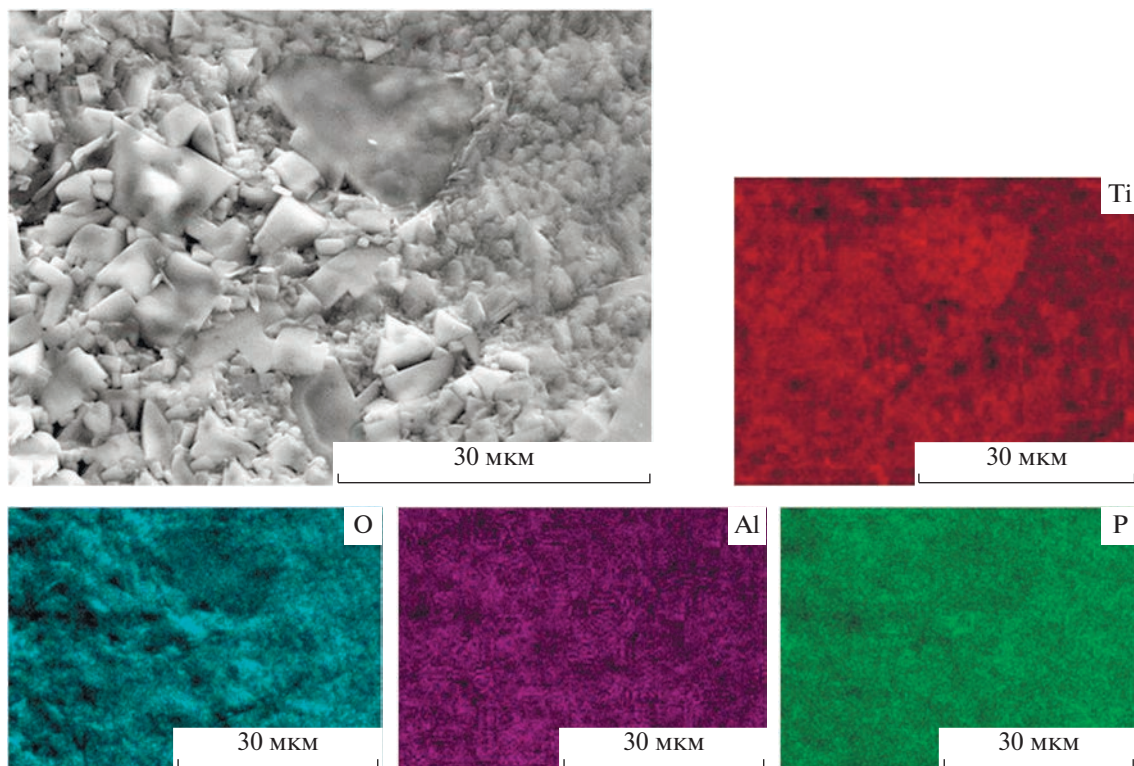


Рис. 4. СЭМ-изображение и соответствующие карты распределения элементов керамики LATP.

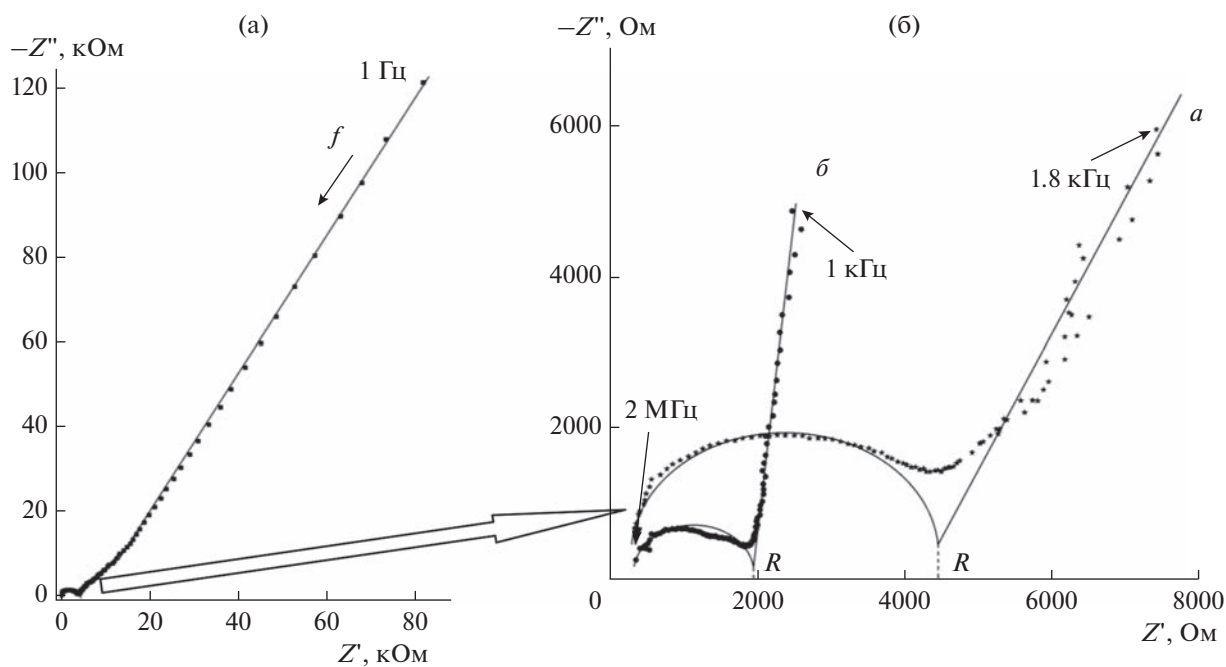
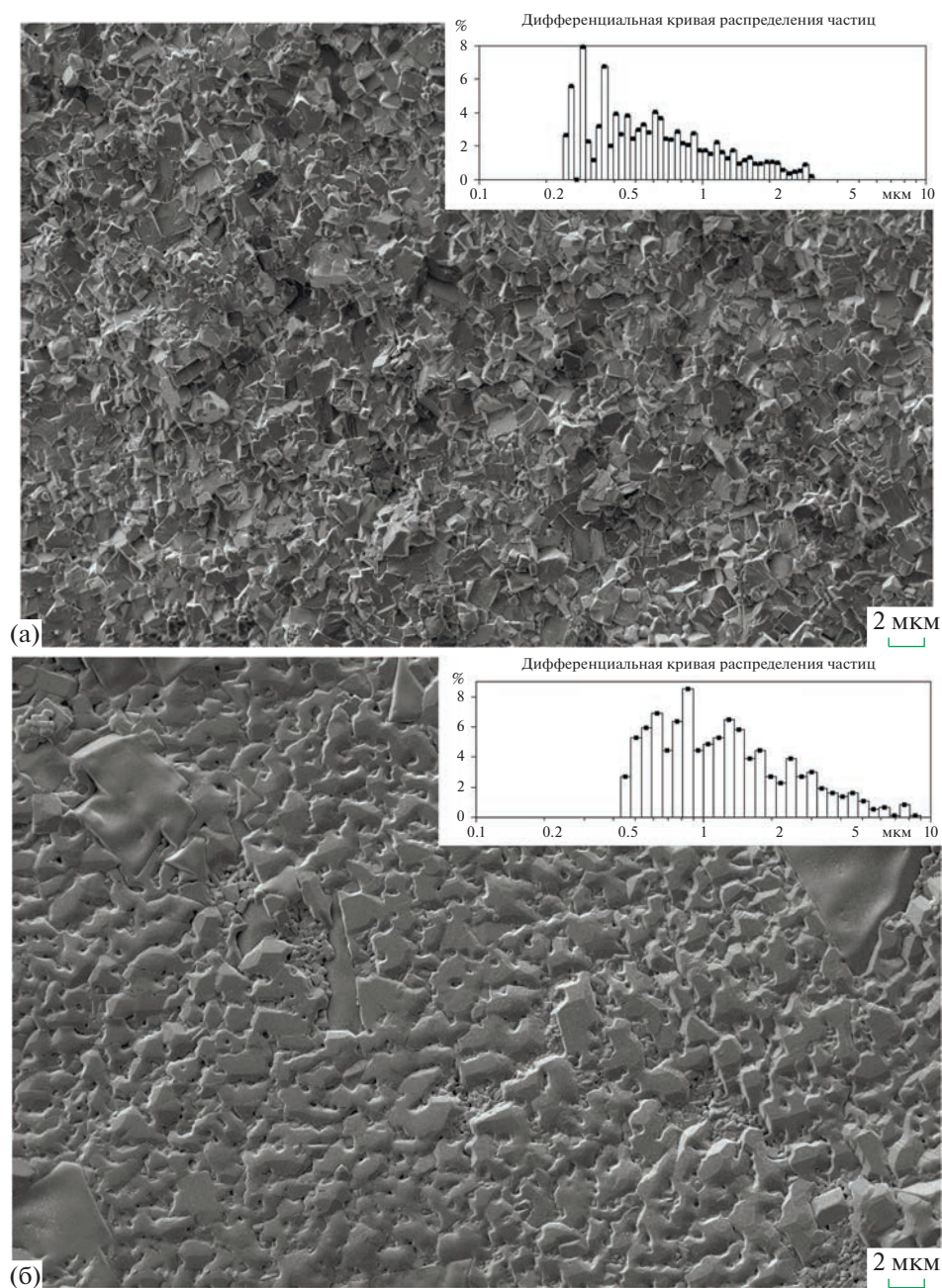


Рис. 5. Годографы импеданса LATP после ИПС (а) и после пост-отжига на воздухе в течение 2 ч (б). Слева — общий вид, справа — увеличенный участок годографов.

общей ионной проводимости LATP, рассчитанное по формуле (1), составляло после ИПС  $\sigma_{\text{total}} = 1.2 \times 10^{-4}$  См/см. Значение общей ионной про-

водимости LATP после пост-отжига увеличилось и составило  $\sigma_{\text{total}} = 2.9 \times 10^{-4}$  См/см. Эти результаты сопоставимы со значениями проводимости



**Рис. 6.** СЭМ-изображения и дифференциальные кривые распределения зерен керамики LATP, полученной методом ИПС (а) и после пост-отжига (б).

образцов LATP идентичного состава, представленными в новейшей литературе [28]. В то же время значение объемной ионной проводимости (зерен) LATP, как характеристика материала с заданным составом и кристаллической структурой, практически не менялось и составляло  $1.6 \times 10^{-3}$  См/см. Объемная ионная проводимость (в отличие от общей проводимости) характеризует транспортные свойства, присущие собственно материалу, и не зависит от способа приготовления образца. В соответствии с механизмом проводимости в поли-

кристаллических твердых электролитах [29] перенос ионов лития через границы зерен в LATP снижается в сравнении с быстрой диффузией  $\text{Li}^+$  внутри зерен и становится блокирующим фактором, а проводимость на границах зерен является определяющей скоростью миграции ионов  $\text{Li}^+$ .

С помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки СЭМ-изображений, были оценены размеры зерен керамики LATP, полученной методом ИПС и после

последующего отжига. Как продемонстрировала обработка СЭМ-изображений, в результате пост-отжига происходит рост зерен. Рост зерен может приводить к уменьшению общей площади поверхности зерен и снижению зернограничного сопротивления, и, как следствие, к росту ионной проводимости  $\sigma$ , как показано на рис. 5. Такие процессы логичны и наблюдались нами ранее при изучении классического твердофазного спекания прессованных таблеток LATP при анализе годографов импеданса [30]. Этот факт может свидетельствовать об уменьшении резистивной межзеренной границы в результате роста зерен кристаллитов, что подтверждается исследованиями микроструктуры таблеток LATP методом СЭМ-микроскопии.

Представленные на рис. 6 СЭМ-изображения демонстрируют, что микроструктура LATP, полученного методом ИПС, состоит из трудно разделимых зерен с элементами огранки, присущими ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Основную массу составляют зерна до 1.0 мкм, а средний размер зерен  $\sim 0.6$  мкм. В микроструктуре присутствуют участки, где нет четких границ между зернами, и наблюдается скопление пор от 100 нм до 1 мкм (рис. 6а).

В результате пост-отжига при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в микроструктуре LATP увеличилась доля более крупных (свыше 1 мкм) зерен, средний размер зерен составляет 1.1 мкм. Адгезионная способность зерен керамики выше, чем до отжига. Границы между зернами сглажены и часто трудноразделимы (рис. 6б).

Значение частоты  $f$  в точке максимума на полуокружности на годографе импеданса соответствует частоте релаксации и составило  $2.7 \times 10^5$  и  $4.3 \times 10^5$  Гц после ИПС и пост-отжига соответственно, что характерно для чистой фазы со структурой NASICON при комнатной температуре [31].

Значения эффективной удельной емкости можно определить по формуле:

$$C = 1/2 \pi f_{\max} R_{\max}, \quad (2)$$

где  $f_{\max}$  — частота максимума годографа,  $R_{\max}$  — действительное сопротивление при этой частоте.

На основе значений эффективной удельной емкости основывается идентификация природы соответствующих релаксационных процессов. По формуле (2) определили значения емкости для полуокружности годографов образцов LATP после ИПС ( $C = 2.5 \times 10^{-10}$  Ф) и после пост-отжига ( $C = 3.6 \times 10^{-10}$  Ф) соответственно, которые характеризуют емкость границ зерен керамики, поскольку обычно в диапазоне  $10^{-11}$ – $10^{-8}$  Ф находится зернограничная емкость поликристаллических твердых электролитов [32].

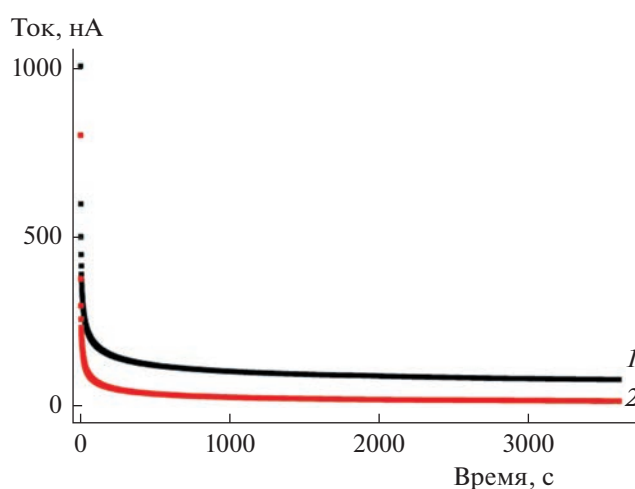


Рис. 7. Хроноамперометрическая кривая LATP после ИПС (1) и после пост-отжига (2).

Важной характеристикой для практического использования является величина электронной проводимости твердого электролита. Вклад электронной проводимости ( $\sigma_e$ ) LATP оценивали методом потенциостатической хроноамперометрии и рассчитывали по формуле:

$$\sigma_e = \frac{Ih}{US}, \quad (3)$$

где  $I$  — ток стабилизации,  $U$  — приложенное постоянное напряжение,  $h$  — толщина таблетки,  $S$  — площадь таблетки.

На рис. 7 представлена хроноамперометрическая кривая LATP после ИПС (1) и после пост-отжига (2), измеренная при приложенном напряжении 1 В, которое подавали на ячейку от потенциостата Р-8. Рассчитанное значение  $\sigma_e$  для керамики LATP после ИПС находилось на уровне  $4 \times 10^{-8}$  См/см, а после пост-отжига на воздухе снижалось в 4 раза до  $0.9 \times 10^{-8}$  См/см, что свидетельствует о том, что наличие частично восстановленного титана ( $\text{Ti}^{3+}$ ) в образцах LATP приводит к повышению электронной проводимости [33].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения методом искрового плазменного спекания высокоплотных керамик ( $\sim 97$ – $98\%$ ) из порошков твердого электролита LATP со структурой NASICON с узким гранулометрическим составом при оптимальном технологическом режиме (температура спекания  $900^\circ\text{C}$ , давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин).

Установлено, что в процессе ИПС не происходит изменения в фазовом составе образцов LATP, возможно образование в составе керамики ча-

стично восстановленного титана ( $Ti^{3+}$ ) на этой стадии.

Использование метода ИПС позволяет существенно сократить время консолидации, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и ионной проводимости литий-проводящей керамики LATP. Максимальная ионная проводимость ( $\sigma_{total} = 2.9 \times 10^{-4}$  См/см и  $\sigma_{bulk} = 1.6 \times 10^{-3}$  См/см) достигается для монофазных образцов LATP в сочетании с максимальной плотностью (97–98%). Установлено, что функциональные свойства LATP (ионная и электронная проводимость) зависят от последующей после ИПС температурной обработки, в результате которой происходит рост зерен LATP. Рост зерен в результате спекания может приводить к уменьшению общей площади поверхности зерен и снижению зернограничного сопротивления, и, как следствие, к росту общей ионной проводимости  $\sigma$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FMEZ-2022-0015 и тема № FZNS-2023-0003).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang, S., Zhang, F., Ding, H., He, P., and Zhou, H., Lithium Metal Extraction from Seawater, *Joule*, 2018, vol. 2, p. 1648.
- Xie, N., Li, D., Li, Y., Gong, J., and Hu, X., Solar-assisted lithium metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2021, vol. 8, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100163>
- Yen, P.-Y., Lee, M.-L., Gregory, D. H., and Liu, W.-R., Optimization of sintering process on  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, p. 20529.
- Lee, S.-D., Jung, K.-N., Kim, H., Shin, H.-S., Song, S.-W., Park, M.-S., and Lee, J.-W., Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries: Low-Temperature Fabrication and Conductivity Enhancement, *ChemSusChem.*, 2017, vol. 10, p. 2175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700104>
- Kwatek, K., Ślubowska, W., Trébosc, J., Lafon, O., and Nowiński, J.L., Structural and electrical properties of ceramic Li-ion conductors based on  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ -LiF, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 40, p. 85.
- Папынов, Е.К., Шичалин, О.О., Майоров, В.Ю., Модин, Е.Б., Портнягин, А.С., Ткаченко, И.А., Белов, А.А., Гридасова, Е.А., Тананаев, И.Г., Авраменко, В.А. Искровое плазменное спекание как высокотехнологичный подход для синтеза наноструктурированных функциональных керамики нового поколения. *Рос. нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 1–2. С. 38. [Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Mayorov, V.Y., Modin, E.B., Portnyagin, A.S., Tkachenko, I.A., Belov, A.A., Gridasova, E.A., Tananaev, I.G., and Avramenko, V.A., Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics, *Nanotechnol. Russ.*, 2017, vol. 12, no. 1–2, p. 49.]
- Папынов, Е.К., Шичалин, О.О., Майоров, В.Ю., Ткаченко, И.А., Голуб, А.В., Тананаев, И.Г., Авраменко, В.А. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик. *Вестник ДВО РАН*. 2016. № 6. С. 15.
- Папынов, Е.К., Шичалин, О.О., Буравлев, И.Ю., Портнягин, А.С., Белов, А.А., Майоров, В.Ю., Скурихина, Ю.Е., Меркулов, Е.Б., Главинская, В.О., Номеровский, А.Д., Голуб, А.В., Шапкин, Н.П. Реакционный искровой плазменный синтез пористого биокерамического волластонита. *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 2. С. 261. [Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Buravlev, I.Yu., Portnyagin, A.S., Belov, A.A., Mayorov, V.Yu., Skurikhina, Yu.E., Merkulov, E.B., Glavinskaya, V.O., Nomerovskii, A.D., Golub, A.V., and Shapkin, N.P., Reactive Spark Plasma Synthesis of Porous Bioceramic Wollastonite, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 2, p. 263. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020138> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020130>
- Delaizir, G., Viallet, V., Aboulaich, A., Bouchet, R., Tortet, L., Seznec, V., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., Rozier, P., and Dollé, M., The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, p. 2140. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102479>
- Tong, H., Liu, J., Qiao, Y., and Song, X., Characteristics of interface between solid electrolyte and electrode in all-solid-state batteries prepared by spark plasma sintering, *J. Power Sources*, 2022, vol. 521, 230964.
- Perez-Estebanez, M., Isasi-Marín, J., Rivera-Calzada, A., Leon, C., and Nygren, M., Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 651, p. 636.
- Xu, X., Wen, Z., Yang, X., and Chen, L., Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique, *Mater. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 2334.
- Waetzig, K., Rost, A., Heubner, C., Coeler, M., Nikolowski, K., Wolter, M., and Schilm, J., Synthesis and sintering of  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (LATP) electrolyte for ceramics with improved  $Li^+$  conductivity, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 818, 153237.
- Kali, R. and Mukhopadhyay, A., Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective, *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, p. 920.
- Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В., Локшин, Э.П. Микроструктура и ионная проводимость титанофосфата лития-алюминия. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 808. [Kunshina, G.B., Efremov, V.V., and

- Lokshin, E.P., Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 725.]
16. Куншина, Г.Б., Щербина, О.Б., Бочарова, И.В. Проводимость и механические свойства керамических литийпроводящих твердых электролитов со структурой NASICON. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 554. [Kunshina, G.B., Shcherbina, O.B., and Bocharova, I.V., Conductivity and Mechanical Properties of Lithium-Conducting Ceramic Solid Electrolytes with the NASICON Structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 953.]  
<https://doi.org/10.31857/S0424857021080077>
17. He, S. and Xu, Y., Hydrothermal-assisted solid-state reaction synthesis of high ionic conductivity  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ceramic solid electrolytes: The effect of  $\text{Al}^{3+}$  doping content, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 343, p. 115078.
18. Huang, Y., Jiang, Y., Zhou, Y., Hu, Z., and Zhu, X., Influence of Liquid Solutions on the Ionic Conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, p. 6016.
19. Kotobuki, M. and Koishi, M., Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources, *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, p. 4645.
20. Ma, Q., Xu, Q., Tsai, C.-L., Tietz, F., and Guillon, O., A Novel Sol-Gel Method for Large-Scale Production of Nanopowders: Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  as an Example, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, issue 2, p. 410.
21. Rossbach, A. and Neitzel-Grieshammer, S., Preparation, characterization and conductivity of NASICON-type  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x^{(\text{III})}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{(\text{III})} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ;  $0.5 \leq x \leq 2.0$ ) materials via modern, scalable synthesis routes, *Open Ceramics*, 2022, vol. 9, 100231.  
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100231>
22. Jackman, S.D. and Cutler, R.A., Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP, *J. Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.081>
23. Waetzig, K., Rost, A., Langklotz, U., Matthey, B., and Schilm, J., An explanation of the microcrack formation in  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 36, p. 1995.
24. Wolfenstine, J., Allen, J.L., Sumner, J., and Sakamoto, J., Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, p. 961.
25. Narváez-Semanate, J.L. and Rodrigues, A.C.M., Microstructure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON glass-ceramics, *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, p. 1197.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.010>
26. Krasnikova, I.V., Pogosova, M.A., Sanin, A.O., and Stevenson, K.J., Methods & Protocols: Towards Standardization of Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Li-Ion Conductive Ceramics, *Chem. Mater.*, 2020, vol. 32, p. 2232.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04899>
27. Xu, X., Wen, Z., Wu, X., Yang, X., and Gu, Z., Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$  ( $x = 0.0-0.20$ ) with Good Electrical and Electrochemical Properties, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 90, no. 9, p. 2802.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x>
28. Ren, Y., Deng, H., Zhao, H., Zhou, Z., and Wei, Z., A simple and effective method to prepare dense  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte for lithium-oxygen batteries, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 6049.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03781-5>
29. Свитанько, А.И., Новикова, С.А., Стенина, И.А., Скопец, В.А., Ярославцев, А.Б. Микроструктура и ионный перенос в материалах  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) со структурой NASICON. *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 3. С. 295. [Svitan'ko, A.I., Novikova, S.A., Stenina, I.A., Skopets, V.A., and Yaroslavtsev, A.B., Microstructure and ion transport in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) NASICON-type materials, *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 3, p. 273.]
30. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В., Иваненко, В.И. Влияние режимов термообработки на ионпроводящие свойства титанофосфата лития-алюминия. *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. Вып. 3. С. 312. [Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Ivanenko, V.I., Effect of Thermal Treatment Modes on Ion-Conducting Properties of Lithium-Aluminum Titanophosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 3, p. 374.]
31. Cretin, M. and Fabry, P., Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  with  $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$  or  $\text{Ge}$  and  $0 \leq x \leq 0.7$  for Use as  $\text{Li}^+$  Sensitive Membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 19, p. 2931.
32. Irvin, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
33. Yang, G. and Park, S.-J., The formation mechanism of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-y}$  solid solutions prepared by carbothermal reduction and the effect of  $\text{Ti}^{3+}$  on electrochemical performance, *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9, 4774.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-41206-0>

# НАНОРАЗМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА<sup>1</sup>

© 2023 г. Т. А. Кравченко<sup>a, \*</sup>, В. А. Крысанов<sup>a</sup>, И. А. Головин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Воронежский государственный университет, Химический факультет,  
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

\*e-mail: krav280937@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Выявлена роль первичного (размер частиц) и вторичного (содержание частиц в материале) размерных эффектов металл-ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении кислорода. С этой целью получены металл-ионообменные зернистые нанокompозиты с различным размером и содержанием частиц металла (Cu) на основе макропористой сульфокатионообменной матрицы (Lewatit K 2620) в виде сферических зерен. Рентгенографически установлено, что базовые частицы осажденного металла имеют наномасштабный размер. Обнаружена особенность, согласно которой при повторяющихся циклах химического осаждения частиц металла в поры ионообменной матрицы возрастают как емкость  $\epsilon$ , так и радиус  $r_0$  частиц. В связи с этим первичный и вторичный эффекты оказываются взаимосвязанными в общий наноразмерный комплекс  $f = \epsilon/r_0$ . С увеличением емкости он растет до определенного предельного значения, что связано с перколяционным переходом от отдельных кластеров металла к коллективным ассоциатам. Соответственно, удельное количество восстановленного кислорода также достигает постоянной величины. Процесс электровосстановления кислорода выходит на квазистационарный режим.

**Ключевые слова:** наночастицы металлов, ионообменная матрица, нанокompозит, кислород, электровосстановление, наноразмерные эффекты

**DOI:** 10.31857/S0424857023030052, **EDN:** HWQUUO

## ВВЕДЕНИЕ

Реакции химического и электрохимического восстановления кислорода на наночастицах металлов являются основополагающими в химических источниках электроэнергии, каталитических реакторах и электролизерах для деоксигенации воды и предотвращения коррозии [1–7]. Наночастицы, как правило, термодинамически неустойчивы и могут образовывать агломераты. Чтобы избежать данного процесса, используется наиболее перспективный метод синтеза наночастиц в матрице ионообменного материала, в порах которой частицы изолированы друг от друга. При этом снижается поверхностное натяжение, приводящее к агрегации частиц [8].

Размер и содержание наночастиц металлов обуславливают химическую и электрохимическую активность композиционных материалов на их основе. Размер определяет количество не-

скомпенсированных поверхностных и приповерхностных связей, содержание — коллективные взаимодействия частиц [9, 10]. Размер частиц платины в полиэлектролитных гелях существенно зависит от природы восстановителя (боргидрид натрия, гидразин). Отмечается немонотонная зависимость скорости реакции от числа атомов в частице. Авторами выдвигаются различные причины, обычно связанные с конкретными системами.

Так, известно [11], что в ходе электровосстановления кислорода происходит возрастание на 100 мВ потенциала полуволны и токов обмена в 3 раза на дисперсном золоте, осажденном в полимерную пленку Nafion. Наблюдаемые закономерности авторы связывают с изменением электронной структуры  $d$ -подуровня поверхностных атомов. Единая волна восстановления при pH 3–9 обусловлена ускорением восстановления пероксида водорода. В то же время специфическая активность не зависит от содержания палладия, но уменьшается с уменьшением размера палладиевых нанокубов, а массовая активность возрастает

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

с уменьшением размера [12]. Также отмечается 4-электронный механизм, как и на объемном палладии. Различное поведение частиц разного размера связывается с неодинаковой степенью пассивации лигандами [13], положительный и отрицательный размерный эффект отмечен за счет металлической и неметаллической форм кластеров [14], возрастание количества палладия является причиной роста размера кристаллитов в хитозановых полых волокнах [15].

В ходе изучения каталитической активности медных наночастиц, которые осаждались на ионообменную пленку полимера, был предложен механизм двухстадийного процесса переноса двух электронов на электроде, состоящем из ионообменной матрицы Nafion с осажденными частицами меди и пленочной оболочки из стеклоуглерода ( $\text{Cu}_{\text{nano}}/\text{Nf}/\text{GC}$ ). Такой электрод имеет более высокую стабильность для восстановления кислорода в нейтральном растворе, что, по мнению авторов, может найти применение в топливных элементах [16].

Изучение реакции электрохимического восстановления молекулярного кислорода проводили в [17] на композите, который содержал дисперсный металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit 30, методом вращающегося дискового электрода. Было выявлено увеличение числа участвующих в реакции электронов при переходе от компактного графитового электрода к электроду, покрытому пленочным металлосодержащим композитом. На основании рассчитанной плотности предельного диффузионного тока в пленке композита сделан вывод о вкладе не только внешней диффузии, но и стадии внутренней диффузии кислорода.

Особое внимание обращено на новые нанокompозиты металл–макропористый ионообменник [18]. Наши исследования электрохимического восстановления кислорода на наночастицах меди в макропористой ионообменной матрице показали четкую зависимость от первичного размерного эффекта – размера частиц металла [19]. Также обнаружен перколяционный эффект электронной проводимости нанокompозитов, и на этой основе определена важная роль вторичного размерного эффекта – коллективного взаимодействия наночастиц. Вторичный размерный эффект открыл новые возможности металл–полимерных нанокompозитов – быть электрохимически активными материалами [20].

Цель настоящего исследования состояла в выявлении взаимосвязи первичного (размер частиц) и вторичного (содержание частиц) размерных свойств медь-ионообменных нанокompозитов и воздействия ее на скорость электровосстановления кислорода.

**Таблица 1.** Основные физико-химические характеристики ионообменника [21]

| Марка                                      | Lewatit K 2620                             |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Функциональные группы                      | $\text{R-SO}_3^- \text{H}$ (сульфокислота) |
| Ионообменная емкость, мэкв/дм <sup>3</sup> | 1.9                                        |
| Диаметр пор, нм                            | 41                                         |
| Объем пор, см <sup>3</sup> /г              | 0.45                                       |
| Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г     | 33                                         |
| Структура                                  | Макропористая                              |
| Матрица                                    | Сшитый полистирол                          |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

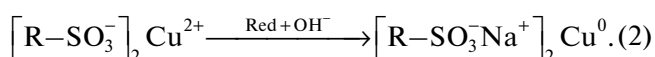
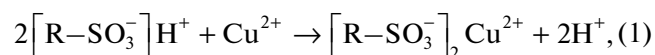
Химическим осаждением металла получены металл-ионообменные зернистые нанокompозиты (НК) с различным содержанием и размером частиц металла (Cu) на основе макропористой сульфокатионообменной матрицы (Lewatit K 2620) в виде сферических зерен.

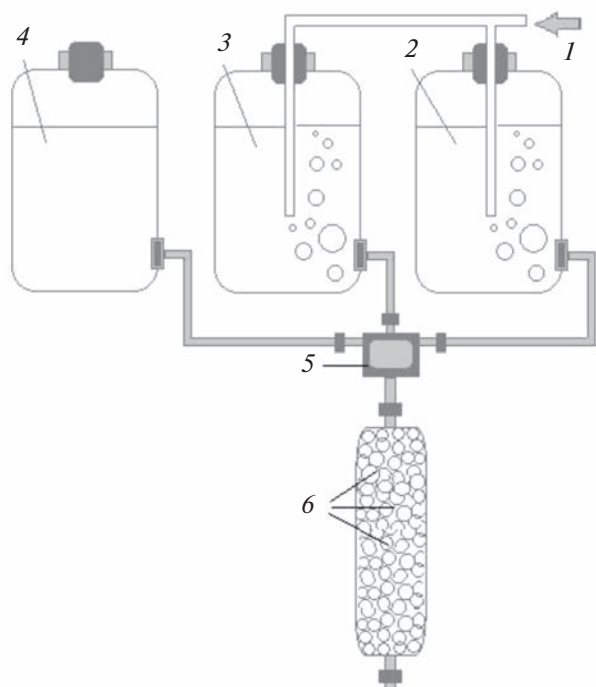
Ионообменной матрицей для получения металлосодержащих нанокompозитов служил макропористый сильнокислотный сульфокатионообменник Lewatit K 2620 (Германия). Основные характеристики Lewatit K 2620 приведены в табл. 1.

Перед синтезом медьсодержащих нанокompозитов сухая матрица Lewatit K 2620 доводилась до состояния предельного набухания выдерживанием в 2 М растворе NaCl в течение суток. Затем проводили кислотно-основное кондиционирование [22], состоящее в последовательной обработке ионообменника Lewatit K 2620 в динамических условиях растворами с постепенно уменьшаемыми концентрациями HCl и NaOH. После каждого пропускания раствора кислоты/щелочи ионообменник промывался дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Синтез нанокompозита медь–катионообменник Lewatit K 2620 осуществлялся динамическим методом. Для исключения воздействия градиента концентрации восстановителя по высоте колонны применяли небольшие колонки и объем зерен, не превышающий 10 см<sup>3</sup>, а также низкие скорости пропускания растворов (рис. 1).

Процесс синтеза НК, содержащих дисперсную медь, можно рассматривать как процесс осаждения меди из раствора с последующим ее восстановлением [5]:





**Рис. 1.** Схема установки для синтеза нанокompозита медь-сульфокатионообменник: 1 — ток аргона, 2 — дистиллированная вода, 3 — раствор насыщения, 4 — раствор восстановителя, 5 — трехходовый кран, 6 — колонка с зернами подготовленного ионообменника.

Первый этап (1) — насыщение ионообменной смолы ионами металла. Раствор насыщения ( $0.375 \text{ M CuSO}_4$ ) пропускали через слой зерен снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью  $5 \text{ м/ч}$ . Количество расходуемого раствора находится в соотношении  $5 : 1$  к объему смолы. После каждого цикла насыщения ионообменник отмывали от необменно поглощенного электролита дистиллированной водой сверху вниз со скоростью  $10 \text{ м/ч}$ .

Второй этап (2) — восстановление ионов металла до металлического состояния. Ионообменник, содержащий противоионы металла, обрабатывали свежеприготовленным раствором восстановителя  $0.35 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в щелочной среде ( $0.63 \text{ M NaOH}$ ). Раствор пропускали снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью  $5 \text{ м/ч}$ . Соотношение объема раствора восстановителя к объему зерен  $8 : 1$ . После каждого цикла восстановления ионообменник так же отмывали дистиллированной водой сверху вниз со скоростью  $10 \text{ м/ч}$ .

Числом циклов обработки  $N$  регулировалось количество металлической меди в ионообменнике. Вода и растворы кислоты заранее в течение ча-

са и во время пропускания через колонку с материалом обескислороживали в токе аргона (Ar) во избежание окисления нанокompозита (рис. 1).

Емкость по металлу (окислительно-восстановительная емкость) определялась комплексонометрическим титрованием ионов меди, полученных при растворении меди в  $1 \text{ см}^3$  нанокompозита в 10%-ной азотной кислоте, в аммиачном буфере с мурексидом в качестве индикатора.

Размер частиц диспергированного металла устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Получение рентгенограмм проводили на дифрактометре Thermo ARL X-TRA (Швейцария) с  $\text{MoK}_\alpha$ -излучением, в интервале углов  $2\theta = 15^\circ\text{--}40^\circ$  методом сканирования по точкам с шагом  $0.05^\circ$  и временем накопления  $3 \text{ с}$ . В качестве эталона использовали медный порошок. Исследования по радиальному распределению частиц металла в зерне ионообменника проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV (Япония).

Данные по синтезу приведены в табл. 2. В зависимости от числа циклов осаждения меди меняется емкость нанокompозита по меди и базовый размер частиц меди.

Рентгенографически выявлено, что базовые частицы осажденного металла имеют наномасштабный размер. В зависимости от числа циклов осаждения размеры частиц осажденного металла изменяются в среднем в пределах  $18\text{--}32 \text{ нм}$  (табл. 1). Микроскопически отмечено образование ассоциатов базовых частиц размером порядка  $100\text{--}200 \text{ нм}$ . Радиальное распределение частиц металла в нанокompозите указывает на градиент концентрации. Концентрация частиц повышается от центра к периферии зерна в среднем на  $30\%$ . Содержание наночастиц металла (емкость нанокompозита по металлу) находится в зависимости от числа циклов осаждения и составляет примерно  $1\text{--}10 \text{ мэкв/см}^3$  для  $1\text{--}10$  циклов. Размер частиц несколько увеличивается (в  $1.5\text{--}2$  раза) с ростом числа циклов осаждения.

Кинетику и динамику электровосстановления кислорода исследовали на сплошном зернистом слое нанокompозита (рис. 2). Установка состояла из двух анодных отделений с платиновыми анодами и центрального катодного отделения, разделенных мембранами МК-40. Катод представлял собой зернистый слой пористого медь-ионообменного нанокompозита с токоподводом из тонкой медной проволоки. Анодные отделения содержали зернистый ионообменник необходимой ионной формы. Катионообменные мембраны обеспечивали электропроводность и направленный перенос образующихся на анодах ионов водорода из анодных камер в катодную. Высота слоя нанокompозита в деоксигенаторе составляла  $L = 6 \times 10^{-2} \text{ м}$ , сечение слоя  $S = 1.2 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ , объем

**Таблица 2.** Емкость  $\epsilon$ , размер частиц меди  $d$  и количество поглощенного кислорода  $Q$  наноккомпозитом  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K 2620}(\text{Na}^+)$  из воды. Условия эксперимента: сила поляризующего тока 7.5 мА, время  $t = 5$  ч

| Количество циклов осаждения меди $N$ | Емкость по меди $\epsilon$ , мЭкВ/см <sup>3</sup> | Размер частиц меди $d$ , нм | $f \times 10^{-7}$ , мЭкВ/см <sup>4</sup> | $Q$ , ммоль/см <sup>3</sup> НК [19] |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1                                    | $1.04 \pm 0.06$                                   | $18 \pm 6$                  | 0.116                                     | 0.097                               |
| 3                                    | $3.50 \pm 0.05$                                   | $21 \pm 8$                  | 0.333                                     | 0.099                               |
| 5                                    | $5.40 \pm 0.07$                                   | $21 \pm 7$                  | 0.514                                     | 0.110                               |
| 6                                    | $6.68 \pm 0.07$                                   | $23 \pm 8$                  | 0.581                                     | —                                   |
| 7                                    | $7.81 \pm 0.06$                                   | $25 \pm 8$                  | 0.625                                     | 0.111                               |
| 10                                   | $9.38 \pm 0.08$                                   | $32 \pm 9$                  | 0.586                                     | 0.114                               |

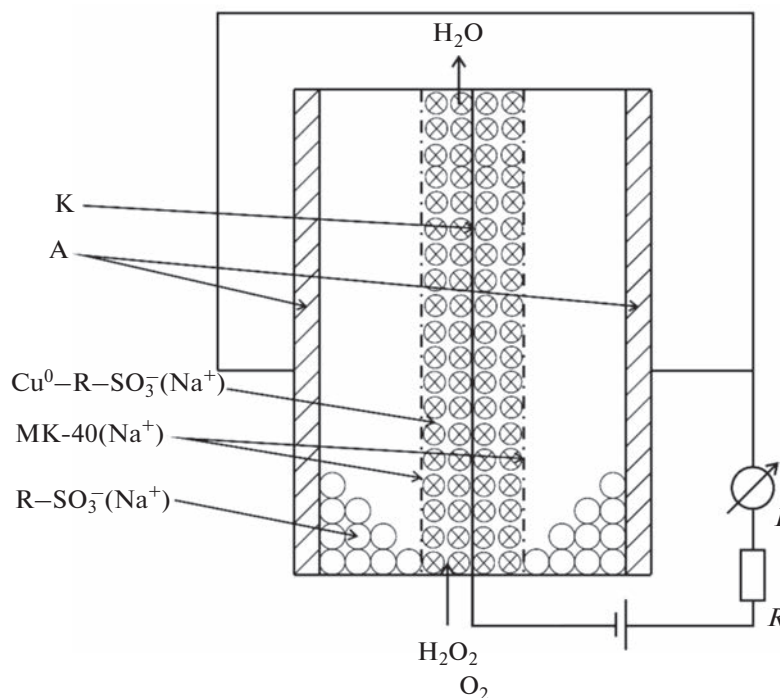
Обозначения:  $r_0$  — радиус частиц меди,  $f$  — наноразмерный комплекс.

загрузки  $V = 7.2 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Вода, насыщенная кислородом воздуха, пропусклась через электролизер снизу вверх с линейной скоростью  $u = 0.32 \times 10^{-2}$  м/с.

Поляризацию проводили от источника питания Б5-47 (Россия) постоянным током  $I$ . Концентрацию окислителя фиксировали анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия). Концентрация кислорода в дистиллированной воде поддержива-

лась постоянной в течение всего опыта путем непрерывного аэрирования воды атмосферным воздухом.

Для выбора значения поляризующего тока использовали подход, изложенный нами ранее [4]. В его основу положены представления о внешне-диффузионном переносе кислорода и плотности предельного диффузионного тока по кислороду.



**Рис. 2.** Схема сорбционно-мембранного электролизера с насадкой наноккомпозита в катодной камере для электровосстановления кислорода, растворенного в воде: К — проволочный медный катод,  $\text{Cu}^0\text{-R-SO}_3^-(\text{Na}^+)$  — насыпной слой наноккомпозита; А — платиновые аноды,  $\text{R-SO}_3^-(\text{Na}^+)$  — насыпные слои сульфокатионообменника; МК-40 — катионообменная мембрана,  $I$  — амперметр,  $R$  — переменное сопротивление.

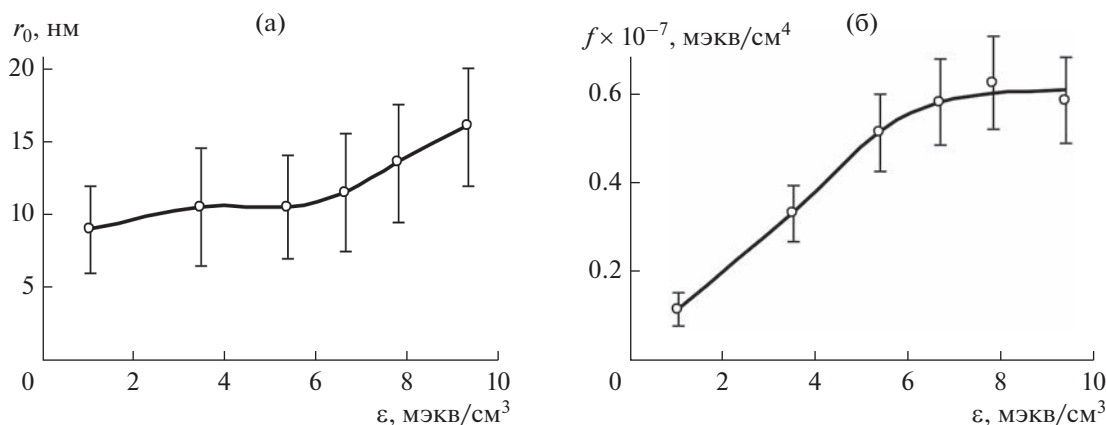


Рис. 3. Зависимость размера частиц  $r_0$  (а) и размерного комплекса  $f$  (б) от емкости  $\epsilon$  меди в нанокompозите  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ .

Сила максимально допустимого тока на весь зернистый слой, т.е. предельного тока  $I_{\text{lim}}(L)$  на зернистом слое высотой  $L$ , равна

$$I_{\text{lim}}(L) = I_{\text{com}} \frac{AL}{1 + AL}, \quad (3)$$

где  $I_{\text{com}}$  — общий ток, необходимый для восстановления всего поступающего на колонну окислителя,

$$I_{\text{com}} = nFSuc_0, \quad (4)$$

$n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея (96485 Кл/моль);  $S$  — площадь сечения зернистого слоя;  $u$  — скорость протока воды;  $L$  — высота зернистого слоя. Постоянная  $A$  вычисляется по формуле

$$A = \frac{3\chi i_{\text{lim}}(0)}{nFuR_0c_0}, \quad (5)$$

где  $\chi$  — коэффициент заполнения колонки зернами;  $i_{\text{lim}}(0)$  — плотность предельного диффузионного тока по кислороду на входе в зернистый слой;  $R_0$  — радиус зерна НК.

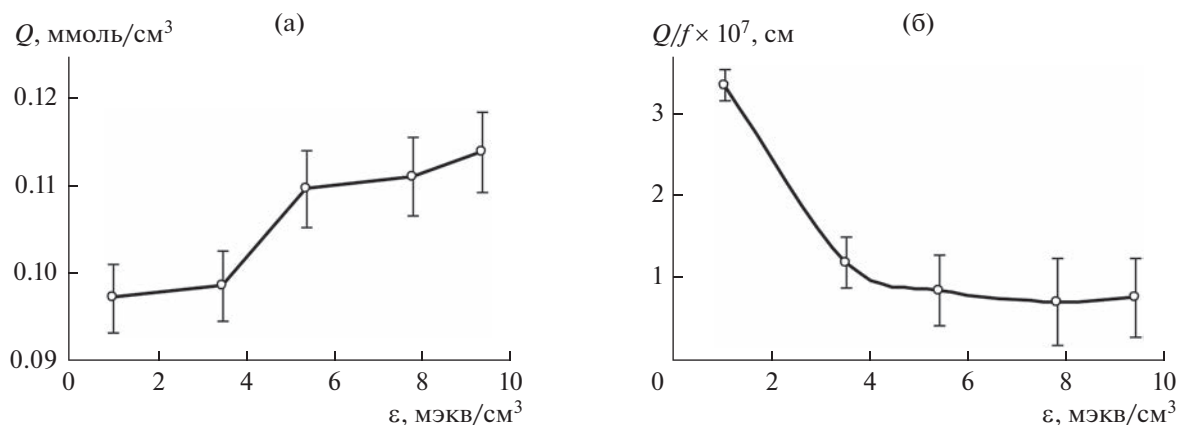
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из экспериментальных данных по емкости и размерам наночастиц меди в полученных медь-ионообменных нанокompозитах (табл. 2) просматривается определенная закономерность: с ростом числа циклов ионообменного насыщения—химического осаждения возрастает емкость, а также одновременно растет и размер частиц меди. Значения размеров частиц меди в зависимости от ее емкости в нанокompозитах приведены на рис. 3а. Выявлено, что с повышением емкости  $\epsilon$  возрастает радиус частиц  $r_0$ . В связи с этим первичный и вторичный размерные эффекты оказы-

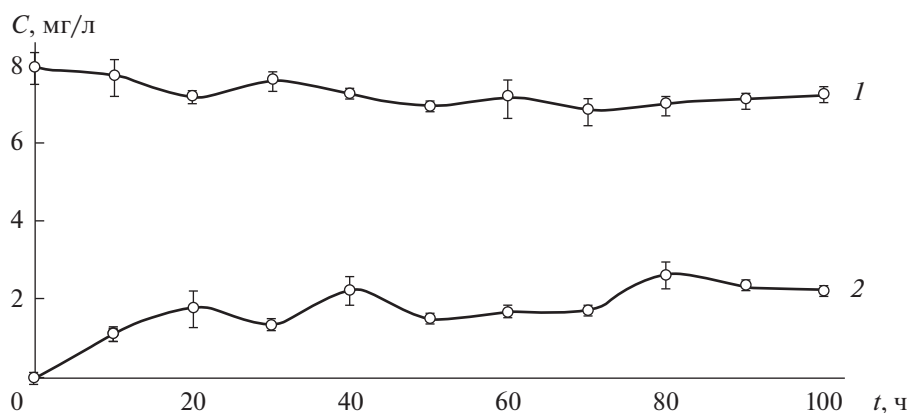
ваются взаимосвязанными в общий наноразмерный комплекс  $f = \epsilon/r_0$ . С увеличением числа циклов осаждения растет комплекс (рис. 3б). Однако такая закономерность свойственна композитам до определенного предельного значения комплекса, свыше которого достигается практически постоянный уровень, что связано с переходом от отдельных кластеров металла к коллективным ассоциатам. Предельное значение наноразмерного комплекса соответствует перколяционному переходу к электронной проводимости всего материала [5].

Далее рассмотрим экспериментальные данные по поглощению композитами растворенного в воде кислорода (табл. 2) с учетом наноразмерного комплекса. Данные получены при поляризации постоянным током, составляющим от предельного внешнедиффузионного по кислороду значения  $I/I_{\text{lim}} = 0.45$ . Предельным считается внешнедиффузионный по кислороду ток в части зернистого слоя на выходе из колонки, где концентрация кислорода была наименьшей. Параллельно росту наноразмерного комплекса  $f$  наблюдается повышение количества  $Q$  поглощенного кислорода, после чего изменения обоих факторов становятся малы (рис. 4). Нормирование  $Q$  на величину  $f$ , включающую одновременно емкость и размер частиц металла, четко определяет перколяционную область значений емкости, начиная с которой удельное количество поглощенного кислорода остается практически постоянным.

Следовательно, в случае электрохимической поляризации целесообразным является выбор размерных свойств металлического компонента в нанокompозите на уровне перколяционного значения. В конкретно исследованной системе медь—ионообменный нанокompозит ему соответствуют размер частиц  $23 \pm 8$  нм и емкость  $6 \pm 1$  мэкв/см<sup>3</sup>. Далее нанокompозит с емкостью  $\epsilon =$



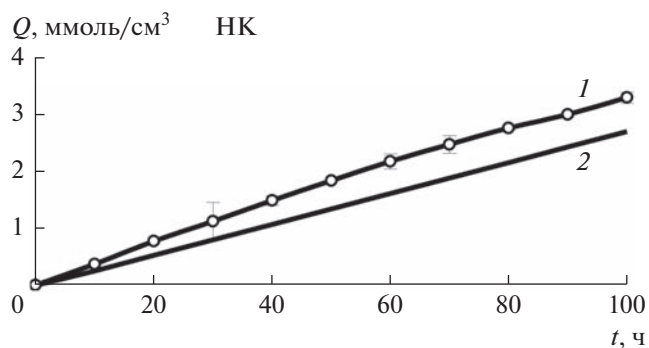
**Рис. 4.** Количество поглощенного кислорода  $Q$ , нормированное на объем композита (а) и на наноразмерный комплекс  $f$  (б), в зависимости от емкости  $\epsilon$  по меди для  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ .



**Рис. 5.** Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода на входе  $C_0$  (1) и на выходе  $C$  (2) из катодно поляризуемого зернистого слоя нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ . Условия эксперимента:  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.68$  мэкв/см³,  $I = 21$  мА,  $I_{\text{lim}} = 21$  мА.

6.68 мэкв/см³ поляризовали предельным внешне-диффузионным по кислороду током, чтобы максимально использовать возможности внешнего тока ( $I/I_{\text{lim}} = 1$ ). На рис. 5 представлены зависимости от времени концентрации кислорода  $C$  на входе и выходе из зернистого слоя нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K 2620}(\text{Na}^+)$ . Первоначально отмечается существенное снижение концентрации на выходе. В последующем она несколько возрастает и постепенно достигает практически постоянного значения.

По данным о концентрации кислорода построены кинетические зависимости количества  $Q$  поглощенного кислорода из воды зернистым слоем нанокompозита. Превышение фактической скорости процесса над фарадеевской составляющей свидетельствует о протекании параллельных маршрутов восстановления кислорода (рис. 6). Из приведенных данных следует, что поглощение кислорода происходит как за счет электровосста-



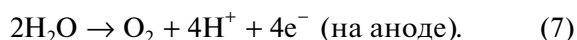
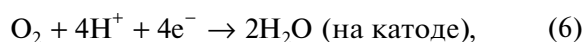
**Рис. 6.** Кинетическая зависимость количества поглощенного кислорода  $Q$  из воды зернистым слоем нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ . Условия эксперимента:  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.68$  мэкв/см³,  $I = 21$  мА,  $I_{\text{lim}} = 21$  мА. Кривая 1 — общее количество поглощенного кислорода; 2 — количество кислорода, восстановленного током.

**Таблица 3.** Экспериментальные данные по поглощению растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокompозита Cu<sup>0</sup>-Lewatit K 2620. Условия эксперимента: высота зернистого слоя  $L = 6$  см, сечение  $S = 1.2$  см<sup>2</sup>, скорость протока воды  $u = 0.33$  см/с,  $I = 21$  мА. Время эксперимента 100 ч

| Емкость НК по меди $\epsilon$ , мэкв/см <sup>3</sup> | Размер частиц меди $d$ , нм | Предельный ток $I_{\text{lim}}$ , мА | Количество поглощенного O <sub>2</sub> $Q$ , ммоль | Количество восстановленного O <sub>2</sub> по закону Фарадея $Q$ , ммоль | Концентрация O <sub>2</sub> $C/C_0$ при $t = 100$ ч |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $6.68 \pm 0.07$                                      | $23 \pm 1$                  | 21                                   | $23.7 \pm 3.0$                                     | 19.4                                                                     | $0.32 \pm 0.02$                                     |

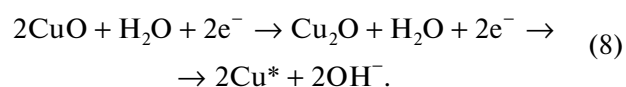
новления кислорода, так и за счет его химического восстановления наночастицами меди, которое составляет довольно значительную долю, несмотря на предельные условия поляризации, соответствующие концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя.

Процесс электровосстановления кислорода происходит в катодной камере с насыпным зернистым слоем нанокompозита (рис. 2). Часть кислорода восстанавливается электрохимически за счет тока, взаимодействуя с ионами водорода, которые поступают из анодной камеры через катионообменную мембрану:



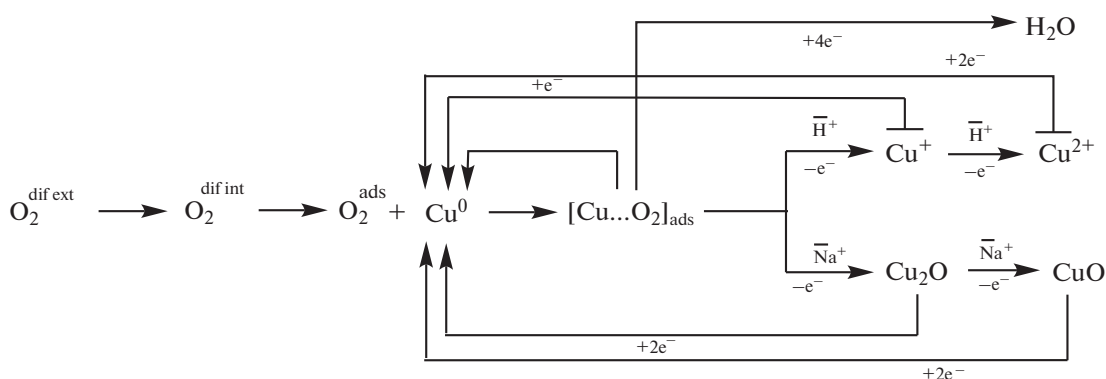
Химическое восстановление кислорода из воды происходит за счет окисления наночастиц меди. Также возможно последующее электровосстановление оксидов меди до металлической меди с дальнейшим повторением цикла восстановления кислорода [18], о чем свидетельствуют нарушенные

пространственные границы химических реакций окисления меди на срезах зерен нанокompозита. При катодной поляризации образовавшиеся оксиды меди наряду с кислородом могут принимать участие в катодном процессе, восстанавливаясь за счет тока до наночастиц свежевосстановленной химически активной меди Cu\*,



Таким образом, в режиме предельного диффузионного тока основной вклад вносит стадия электрохимического восстановления кислорода на поверхности зерен нанокompозита (табл. 3). Оставшийся кислород довосстанавливается за счет окисления наночастиц меди до оксида меди(II).

Помимо внешней и внутренней диффузии кислорода, образования хемосорбционного комплекса и его окисления в отсутствие поляризации, учитываются электрохимические стадии восстановления адсорбированного кислорода и окисленных медных центров:



Учитывая высокую химическую активность наночастиц меди, можно допустить ее участие в автокаталитическом химическом восстановлении кислорода, в котором окисленные частицы

меди непрерывно катодно регенерируются с образованием свежевосстановленных активных центров. В основной период скорость окисления наночастиц соизмерима со скоростью их элект-

тросвосстановления, за счет чего устанавливается автокаталитический квазистационарный режим поглощения кислорода в целом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате многократных циклов ионообменного насыщения и химического восстановления меди одновременно с увеличением емкости происходит укрупнение частиц. Для совокупной характеристики размерных факторов металлического компонента целесообразно введение нового наноразмерного комплекса  $f = \varepsilon/r_0$  композитов, учитывающего одновременно первичный и вторичный размерные эффекты.

2. Установлено, что с увеличением количества циклов химического осаждения металла в ионообменную матрицу наноразмерный комплекс  $f$  достигает предельного значения, свыше которого практически вклад его в скорость электровосстановления не меняется. На этом основании целесообразным является выбор размерных свойств металлического компонента в нанокompозите на уровне перколяционного значения, обусловленного скачкообразным изменением электронной проводимости при переходе от отдельных кластеров металла к взаимосвязанным их ассоциатам.

3. В основе наблюдаемых явлений лежат сопряженные процессы ионного переноса, сорбции, электрохимического и химического восстановления кислорода, химического окисления и электрохимического восстановления наночастиц меди. Часть кислорода поглощается за счет реакции электровосстановления на частицах меди, в основном на поверхности зерен нанокompозита, а часть — за счет автокаталитической химической реакции кислорода с электрогенерируемыми наночастицами металла в объеме зерен нанокompозита. За счет постоянной электрогенерации ионов водорода и наночастиц меди, необходимых для восстановления кислорода, устанавливается квазистационарный режим сорбции кислорода из воды.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 20-08-00404а) за поддержку.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farzad, E., *Nanocomposites: new trends and developments*, Books on Demand, 2016. 503 p.

2. Shahinpoor, M., *Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs). Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles*, Royal Society of Chemistry, 2016. 429 p.

3. Хорольская, С.В., Полянский, Л.Н., Кравченко, Т.А., Конев, Д.В. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла в ионообменной матрице с растворенным в воде кислородом. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 6. С.1002. [Khorolskaya, S.V., Polyanskii, L.N., Kravchenko, T.A., and Konev, D.V., Cooperative interactions of metal nanoparticles in the ion-exchange matrix with oxygen dissolved in water, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2014, vol. 88, no. 6, p.1000.]

4. Кравченко, Т.А., Золотухина, Е.В., Чайка, М.Ю., Ярославцев, А.Б. *Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник*, М.: Наука, 2013. 361 с. [Kravchenko, T.A., Zolotukhina, E.V., Chaika, M.Yu., and Yaroslavtsev, A.B. *Electrochemistry of nanocomposites metal-ion exchanger* (in Russian), Moscow: Nauka, 2013. 361 p.]

5. Кравченко, Т.А., Полянский, Л.Н., Калинин, А.И., Конев, Д.В. *Нанокompозиты металл-ионообменник*, М.: Наука, 2009. 391 с. [Kravchenko, T.A., Polyansky, L.N., Kalinichev, A.I., and Konev, D.V. *Nanocomposites metal-ion exchanger* (in Russian), Moscow: Nauka, 2009. 391 p.]

6. Kravchenko, T.A., Khorolskaya, S.V., Polyanskiy, L.N., and Kipriyanova, E.S., *Investigation of the mass transfer process in metal – ion exchanger*, In book *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application*, Ed. Wang, X. N.Y.: Nova Science Publishers, 2013. p. 329–348.

7. Volkov, V.V, Kravchenko, T.A, and Roldughin, V.I., Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, no. 5, p. 465.

8. Новикова, С.А., Ярославцев, А.Б. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 6. С. 887. [Novikova, S.A. and Yaroslavtsev, A.B., Synthesis and transport properties of membrane materials with metal particles of copper and silver, *Sorption and chromatographic processes*, 2008, vol. 8, no. 6, p. 887.]

9. Сергеев, Г.Б. *Нанохимия*. М.: МГУ, 2007. 336 с. [Sergeev, G.B., *Nanochemistry*(in Russian), Moscow: MSU, 2007. 336 p.]

10. Ростовщикова, Т.Н., Смирнов, В.В., Кожевин, В.М., Явсин, Д.А., Гуревич, С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами. *Рос. нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47. [Rostovshchikova, T.N., Smirnov, V.V., Kozhevin, V.M., Yavsin, D.A., and Gurevich, S.A., Intercluster interactions in catalysis by nanoscale particles, *Russ. nanotechnology* (in Russian), 2007, vol. 2, nos. 1–2, p. 47.]

11. Трипачев, О.В., Тарасевич, М.Р. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком диапазоне pH. *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. С. 835. [Tripachev, O.V. and Tarasevich, M.R., Dimensional effect in electroconduction of oxygen on gold in a wide pH range, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 87, p. 820.]

12. Erikson, H., Lusi, M., Sarapuu, A., Tammeveski, K., Solla-Gullon, J., and Feliu, J.M., Oxygen electroreduction on carbon-supported Pd nanotubts in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p.301.
13. Lu, Y. and Chen, W., Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction, *J. Power Sources*, 2012, vol. 107, p. 107.
14. Cuenya, B.R. and Behafarid, F., Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity, *Surface Sci. Reports*, 2015, vol. 70, p. 135.
15. Sarkar, S., Guibal, E., Quignard, F., and Sen Gupta, A.K., Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanopart. Res.*, 2012, vol. 14, p. 715.
16. Selvaraju, T. and Ramaraj, R., Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction, *J. Phys.*, 2005, vol. 65, no. 4, p. 713.
17. Горшков, В.С., Захаров, П.Н., Полянский, Л.Н., Чайка, М.Ю., Кравченко, Т.А., Крысанов В.А. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С. 601. [Gorshkov, V.S., Zakharov, P.N., Polyansky, L.N., Chaika, M.Yu., Kravchenko, T.A., and Krysanov, V.A., Composites of the MF-4SK ion exchange membrane with metal nanoparticles and Norit 30 activated carbon in the reaction of oxygen electroconduction, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2014, vol. 14, no. 4, p. 601.]
18. Фертикова, Т.Е., Фертиков, С.В., Исаева, Е.М., Крысанов, В.А. Кравченко, Т.А. Новые нанокompозиты для глубокой деоксигенации воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23. № 43. С. 614. [Fertikova, T.E., Fertikov, S.V., Isaeva, E.M., Krysanov, V.A., and Kravchenko, T.A., New nanocomposites for deep deoxygenation of water, *Condensed Matter and Interphases* (in Russian), 2021, vol.23, no. 43. p. 614.]
19. Кравченко, Т.А., Шевцова, Е.А., Крысанов, В.А. Наноразмерные эффекты металл-ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении растворенного в воде кислорода. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 5. С.630. [Kravchenko, T.A., Shevtsova, E.A., and Krysanov, V.A., Nanoscale effects of metal-ion-exchange composites in electrochemical reduction of oxygen dissolved in water, *Sorption and chromatographic processes*, 2021, vol. 21, no. 5, p. 630.]
20. Кравченко, Т.А., Вахнин, Д.Д., Придорогина, В.Е., Шафрова, М.Ф. Электрохимическая активность металл-ионообменных нанокompозитов. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С.1524. [Kravchenko, T.A., Vakhnin, D.D., Pridorogina, V.E., and Shafrova, M.F., Electrochemical Activity of Metal-Ion Exchanger Nanocomposites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1251.]
21. Информация о продукте Lewatit K 2620. Режим доступа: [http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly\\_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf](http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf) (дата обращения: 10.07.2022). [Product Information Lewatit K 2620. Access mode: [http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly\\_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf](http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf) (accessed: 10.07.2022)].
22. Селеменев, В.Ф., Славинская, Г.В., Хохлов, В.Ю., Иванов, В.А., Горшков, В.И., Тимофеевская, В.Д. *Практикум по ионному обмену*. Учеб. пособие. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. 160 с. [Selemenev, V.F., Slavinskaya, G.V., Khokhlov, V.Yu., Ivanov, V.A., Gorshkov, V.I., and Timofeevskaya, V.D. *Workshop on ion exchange* (in Russian). Study guide. Voronezh: Voron. State Univer. Publ. House, 2004. 160 p.]

УДК 544.6.018.462.42

# ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{In}^{3+}$ - И $\text{Y}^{3+}$ -ДОПИРОВАННОГО ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ <sup>1</sup>

© 2023 г. Р. Д. Андреев<sup>a, b</sup>, И. А. Анохина<sup>a, b</sup>, Д. В. Корона<sup>a, b</sup>, А. Р. Гилев<sup>a</sup>, И. Е. Анимитца<sup>a, \*</sup><sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Irina.animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 31.08.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

В работе впервые получен сложный оксид  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , характеризующийся структурой гексагонального перовскита ( $a = 5.971(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.012(1) \text{ \AA}$ ). Установлено, что фаза способна к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, степень гидратации достигала 0.39 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Методом ИК-спектроскопии установлено, что протоны присутствуют в виде энергетически неэквивалентных  $\text{OH}^-$ -групп, участвующих в разных по силе водородных связях. Показано, что изовалентное допирование иттрием фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  не приводит к значимому изменению величины кислород-ионной проводимости, по сравнению с акцепторным допированием  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$ , которое позволяет увеличить кислород-ионную проводимость в 1.3 раза. Оба типа допирования приводят к увеличению величины протонной проводимости как результат увеличения концентрации протонов. Для данных фаз степень гидратации зависит от величины параметров ячейки и, соответственно, определяется наличием свободного места для участия  $\text{OH}^-$ -групп в координации бария. Фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ниже  $600^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере ( $p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2} \text{ атм}$ ) проявляют доминирующий протонный транспорт.

**Ключевые слова:** гексагональный перовскит, гидратация, протонная проводимость**DOI:** 10.31857/S0424857023030039, **EDN:** HWGJUV

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования высокотемпературного протонного транспорта в сложных оксидах продолжают уже на протяжении нескольких десятилетий, начиная с работ Х. Ивахары (Н. Iwahara) [1–4], и это обусловлено в первую очередь высокой практической значимостью таких систем [5–7]. Особый интерес к высокотемпературным протонным электролитам обусловлен возможностью создания на их основе среднетемпературных твердооксидных топливных элементов ТОТЭ ( $500\text{--}700^\circ\text{C}$ ) [8–10]; снижение рабочих температур ТОТЭ позволяет значительно уменьшить коррозию металлических и деградацию керамических компонентов, существенно повысить срок службы топливного элемента, и в конечном итоге добиться удешевления стоимости производимой электроэнергии. Предлагаемые в настоящее время протонные электролиты для ТОТЭ подвержены значительной деградации, поэтому малоэффектив-

ны, т.к. не могут обеспечить стабильность характеристик устройства. Все это стимулирует поиск новых материалов с высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью.

В настоящее время класс высокотемпературных протонных электролитов представлен, в основном, допированными перовскитами [11, 12]. Они всесторонне изучены, установлены основные закономерности формирования высокотемпературной протонной проводимости. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием вакансий кислорода, которые задаются введением акцепторного допанта [13, 14]. Наличие вакантных позиций в кислородной подрешетке способствует обратимому диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и появлению протонного вклада проводимости.

Существуют различные стратегии материаловедческого поиска сложно-оксидных систем, способных к проявлению протонного переноса. С целью повышения химической устойчивости осуществляются разработки сложных оксидов с

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

пониженной концентрацией щелочноземельных элементов или даже без их наличия в структуре (alkaline earth elements free strategy). К таким соединениям могут быть отнесены как сложные оксиды со структурой перовскита  $A^{3+}B^{3+}O_3$  [15–19], так и неперовскитные системы, например допированные  $LaNbO_4$  [20–22],  $La_2M_2^{4+}O_7$  ( $M = Zr, Ce, Hf$ ) [23–28],  $Ln_6WO_{12}$  [29–31]. Для нового класса протонных проводников со структурой Раддлсдена–Поппера, например  $BaNdInO_4$  [32],  $BaLaInO_4$  [33, 34] и их допированных аналогов, характерны высокие концентрации протонов. В таких системах действуют иные закономерности формирования протонных дефектов, отличающиеся от классических перовскитов. Так, степень гидратации может достигать значимых величин, поскольку определяется не концентрацией вакансий кислорода, а размером блока каменной соли. Кроме того, такие структуры отличаются значительной кристаллохимической гибкостью, так как октаэдры не соединяются через апикальные атомы кислорода, а разделены блоком каменной соли, поэтому введение небольших концентраций допантов позволяет на порядки увеличивать величину протонной проводимости. Для таких структур процесс инкорпорирования протонов (т.е.,  $OH^-$ -групп) обеспечивается присутствием координационно-ненасыщенных Ва- и La-полиэдров. Подобные механизмы гидратации также реализуется для структур срастания, например, в протон-проводящих электролитах – гексагональных перовскитах  $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ ,  $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$  [35–38]. Такие фазы характеризуются высокими значениями протонной проводимости, превышающей величины для известных протон-проводящих фаз ( $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ). Пока круг таких систем остается достаточно малочисленным. Еще остаются непонятными механизмы миграции протонов, закономерности процессов гидратации, факторы, определяющие подвижность протонов.

Строение другого соединения  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  со структурой гексагонального перовскита описано Шпанченко Р.В. и др. в 1994 г. [39]. Показано, что эту структуру можно рассматривать как результат срастания блоков  $Ba_2InAlO_5$  и  $BaZrO_3$  вдоль оси  $c$ . Особенностью структуры является совместное заполнение двух позиций  $4f$  атомами In и Al и разупорядочение атомов кислорода и вакансий в слоях  $BaO\Box_2$  (где слои  $BaO_3$  и  $BaO\Box_2$  с неупорядоченным размещением атомов кислорода и вакансии чередуются вдоль оси  $c$ , кислородные вакансии локализованы в слоях  $h$ -типа  $BaO\Box_2$ ). Недавно было показано [40], что для этой фазы и  $In^{3+}$ -допированного структурного аналога  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  также возможна реализация протонного переноса. В продолжение этих иссле-

дований в настоящей работе нами были предприняты попытки проведения различных типов замещений в  $In^{3+}$ -подрешетке на  $Ca^{2+}$  (акцепторное допирование),  $Y^{3+}$  (изовалентное допирование) и  $Zr^{4+}$  (донорное допирование). Впервые для фазы  $Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$  проведены исследования гидратации, природы кислородно-водородных групп и проводимости в зависимости от температуры в атмосферах различной влажности. Проведено сравнение полученных данных с  $In^{3+}$ -допированной фазой  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матричная фаза состава  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и допированные образцы номинальных составов  $Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$ ,  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$ ,  $Ba_5In_{1,9}Ca_{0,1}Al_2ZrO_{12,95}$  и  $Ba_5In_{1,9}Zr_{0,1}Al_2ZrO_{13,05}$  были получены твердофазным методом. В качестве исходных веществ были использованы  $BaCO_3$  (Вектон, 99.9999%),  $In_2O_3$  (Реахим, 99.99%),  $Al_2O_3$  (Реахим, 99.99%),  $ZrO_2$  (Реахим, 99.99%),  $CaCO_3$  (Реахим, 99.99%),  $Y_2O_3$  (Вектон, 99.998%). Предварительно прокаленные исходные вещества, взятые в стехиометрических количествах, смешивались в агатовой ступке, перетирались в течение одного часа, после чего подвергались отжигу. Синтез производили на воздухе при ступенчатом повышении температуры в диапазоне  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$ ; время отжига составляло 24 ч на каждой стадии. После каждого этапа термообработки образцы тщательно перетирались в агатовой ступке в среде гексана. Гексан был использован в качестве дисперсионной среды, поскольку является индифферентной жидкостью к оксидам (карбонатам) и образующимся в процессе синтеза промежуточным фазам, а также не содержит следов воды, присутствие которой могло бы приводить к гидролизному разложению фаз и нарушению стехиометрии при синтезе.

Для контроля фазового состава и уточнения параметров элементарных ячеек исследуемых образцов был использован рентгеновский анализ. Съемка проводилась на дифрактометре ARL EQUINOX 3000 (Thermo Fisher Scientific, США). Рентгенограммы были получены при комнатной температуре в  $CuK_\alpha$ -излучении в интервале углов  $10^\circ\text{--}90^\circ$  с шагом  $0.024^\circ$ . Для расчетов параметров элементарных ячеек использовался пакет программ FullProf.

Исследование морфологии поверхности и катионного состава полученных образцов производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 (Tescan, Чехия), оснащенный системой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Великобритания).

Для термогравиметрических (ТГ) измерений и инфракрасной (ИК) спектроскопии были подготовлены гидратированные образцы исследуемых соединений. Предварительно образцы прокаливались при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в атмосфере сухого азота с целью удаления молекул воды и диоксида углерода, которые образцы могли инкорпорировать из воздуха. Прокаленные образцы затем медленно охлаждались в атмосфере влажного азота ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм) до  $200^\circ\text{C}$ . Таким образом, нижняя температура гидратации обеспечивала условия, исключающие появление адсорбционной влаги в образце.

Термогравиметрический анализ гидратированных образцов проводился на термовесах TG STA 409 PC (Netzsch, Германия), совмещенных с квадрупольным масс-спектрометром (МС) QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия). Таким образом, одновременно с термогравиметрическими измерениями проводился анализ отходящих газов. Измерения проводились в температурном интервале  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере аргона.

Для идентификации кислородно-водородных групп в исследуемых соединениях использовался метод ИК-спектроскопии. Гидратированные образцы исследовали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance (Thermo Fisher Scientific, США). Съемка проходила при комнатной температуре в диапазоне частот  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

Для изучения электрических свойств были получены керамические образцы. Порошкообразные образцы компактировали в виде таблеток на ручном прессе при давлении 10 МПа и подвергали спеканию при температуре  $1425^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. В качестве пластификатора использовали раствор натурального каучука в толуоле. Затем на торцевые поверхности керамических образцов наносились палладий-серебряные электроды и припекались в течение 4 ч при температуре  $900^\circ\text{C}$ .

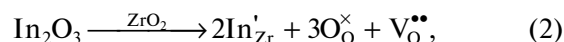
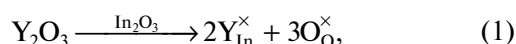
Электрические свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили с использованием измерителя параметров импеданса Z-3000X (Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц–3 МГц; обработка данных производилась с помощью программного обеспечения ZView. Измерения проводились в сухом и во влажном воздухе ( $p_{\text{O}_2} = 0.21$  атм) и азоте ( $p_{\text{O}_2} = 2.02 \times 10^{-4}$  атм) в интервале температур  $250\text{--}900^\circ\text{C}$  при охлаждении со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Сухая атмосфера ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) задавалась циркуляцией воздуха через порошкообразный пентаоксид фосфора. Влажная атмосфера ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм) задавалась барбо-

тированием воздуха последовательно через 30%-ный раствор гидроксида натрия, дистиллированную воду и насыщенный раствор бромидкалия. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

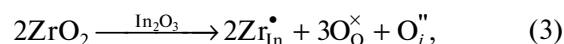
### Фазовый анализ и морфологическая аттестация

По данным рентгенофазового анализа, матричное соединение  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и допированные фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  получены однофазными и характеризовались гексагональной структурой (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). Таким образом, оксиды иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  растворяются в исходной матрице с образованием твердых растворов  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$ . Реакции изовалентного замещения индия иттрием и гетеровалентного замещения циркония на индий можно представить с помощью следующих квазихимических уравнений:

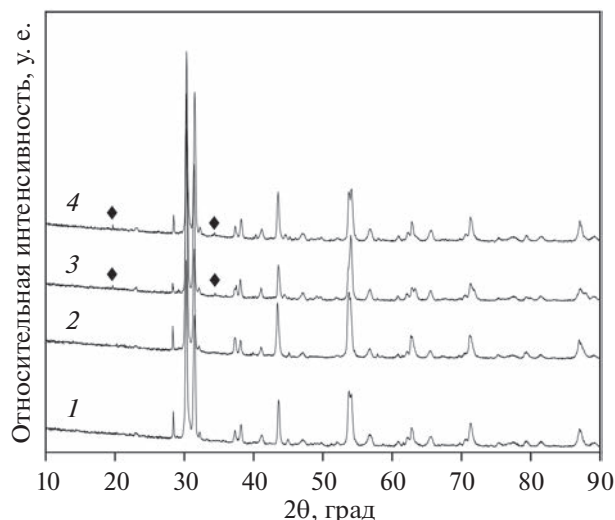


где  $\text{Y}_{\text{In}}^{\times}$  — катион  $\text{Y}^{3+}$  в позиции трехвалентного индия,  $\text{In}_{\text{Zr}}^{\cdot}$  —  $\text{In}^{3+}$ -катион в позиции четырехвалентного циркония,  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  — вакансия кислорода,  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  — атом кислорода в регулярной позиции. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 1.

Образцы составов  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$  не были получены однофазными как после проведенных термообработок в интервале  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ , так и после последующей термообработки на  $1425^\circ\text{C}$ . На рентгенограммах наблюдались пики, соответствующие алюминату бария  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , а также карбонату кальция  $\text{CaCO}_3$  для образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  и диоксиду циркония  $\text{ZrO}_2$  для состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$ . Таким образом, замещение  $\text{In}^{3+}$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  не реализовалось в условиях проведенного эксперимента. Возможная причина — это значимое различие размеров атомов ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80\text{ \AA}$ , КЧ = 6,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.00\text{ \AA}$ , КЧ = 6,  $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72\text{ \AA}$ , КЧ = 6) [41]. Кроме того, можно предположить, что при допировании матричного соединения цирконием, в соответствии со следующим квазихимическим уравнением:



где  $\text{Zr}_{\text{In}}^{\cdot}$  — катион  $\text{Zr}^{4+}$  в позиции трехвалентного индия,  $\text{O}_i^{\bullet}$  — анион кислорода в междоузлии, об-



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (1) [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (2),  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  (3),  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$  (4). Символами указаны пики, соответствующие фазе  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ .

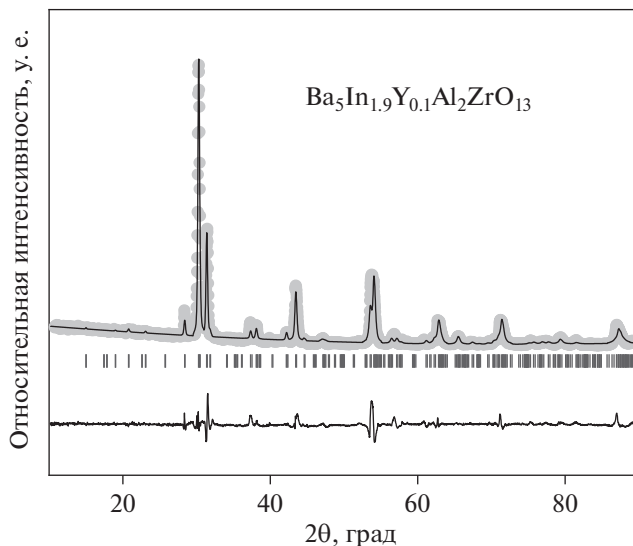
разование междоузельного кислорода не может быть реализовано.

Допирование соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  иттрием сопровождалось ростом параметров элементарной ячейки, что коррелирует с соотношением радиусов индия ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$ , КЧ = 6 [41]) и иттрия ( $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90 \text{ \AA}$ , КЧ = 6 [41]), параметры элементарной ячейки представлены в табл. 1 в сравнении с  $\text{In}^{3+}$ -допированной фазой. Пример полнопрофильной обработки рентгенограммы соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  показан на рис. 2, координаты атомов для фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлены результаты исследования морфологии поверхности образцов по данным СЭМ. У керамического образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  наблюдались сросшиеся округлые зерна размером 3–5 мкм; зерен иного цвета, формы или размеров не выявлено. У неоднородных образцов  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$  кроме зерен основной фазы наблюдались более светлые кристаллиты иной формы и размером порядка 1 мкм, относящиеся к

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$

| Соединение                                                                  | $a$ , $\text{\AA}$ | $c$ , $\text{\AA}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
| $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [40]                     | 5.967(2)           | 24.006(8)          |
| $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$        | 5.971(4)           | 24.012(1)          |
| $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$ [40] | 5.970(1)           | 24.011(4)          |



**Рис. 2.** Экспериментальная, расчетная, а также разностная рентгенограммы и угловые положения рефлексов образца состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ .

примесной фазе. Результаты ЭДС показали, что данные кристаллиты характеризуются большим содержанием бария и алюминия и не содержат циркония, из чего можно предположить, что они относятся к алюминату бария, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

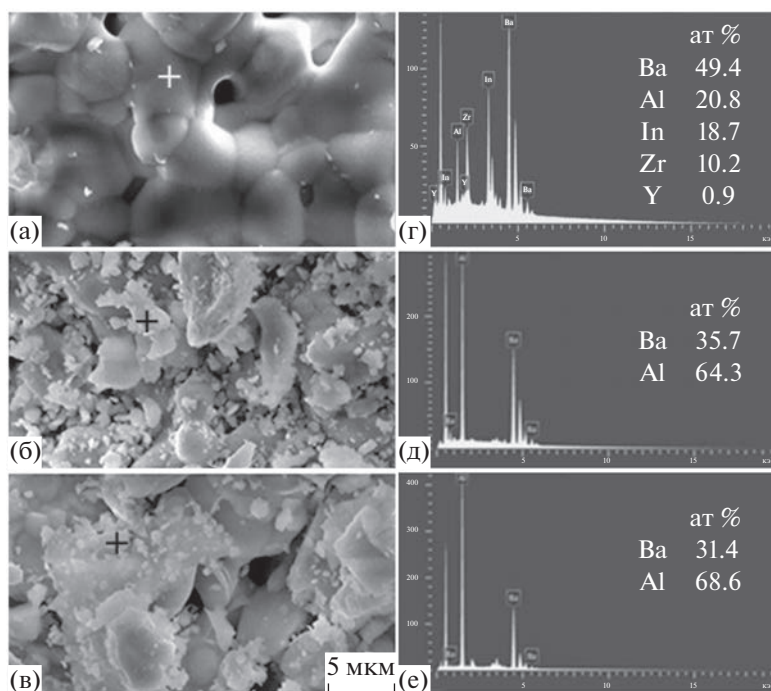
Как показано в табл. 3 для однофазного образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , результаты элементного анализа по данным СЭМ достаточно хорошо согласуются с теоретическими.

**Таблица 2.** Значения координат атомов и изотропного термического параметра для фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $R_p = 3.8$ ,  $R_{wp} = 4.1$ ,  $R_F = 2.9$ ,  $\chi^2 = 2.3$ )

| Атом    | Позиция | $x$      | $y$      | $z$      | B       |
|---------|---------|----------|----------|----------|---------|
| Ba(1)   | 4e      | 0        | 0        | 0.357(8) | 1.03(4) |
| Ba(2)   | 2d      | 2/3      | 1/3      | 1/4      | 2.87(2) |
| Ba(3)   | 4f      | 2/3      | 1/3      | 0.545(3) | 0.98(7) |
| In/Al/Y | 4f      | 2/3      | 1/3      | 0.398(5) | 0.62(5) |
| Al/In   | 4f      | 2/3      | 1/3      | 0.809(8) | 1.53(8) |
| Zr      | 2a      | 0        | 0        | 0        | 0.44(3) |
| O(1)    | 12k     | 0.491(1) | 0.976(3) | 0.651(6) | 1.96(5) |
| O(2)    | 12k     | 0.169(7) | 0.342(9) | 0.584(4) | 2.05(9) |
| O(3)    | 6h      | 0.296(4) | 0.593(7) | 1/4      | 1(1)    |

**Таблица 3.** Элементный состав образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$

| Теоретические значения, ат. % |    |    |    |   | Результаты ЭДС, ат. % |      |      |      |     |
|-------------------------------|----|----|----|---|-----------------------|------|------|------|-----|
| Ba                            | In | Al | Zr | Y | Ba                    | In   | Al   | Zr   | Y   |
| 50                            | 19 | 20 | 10 | 1 | 49.4                  | 18.7 | 20.8 | 10.2 | 0.9 |



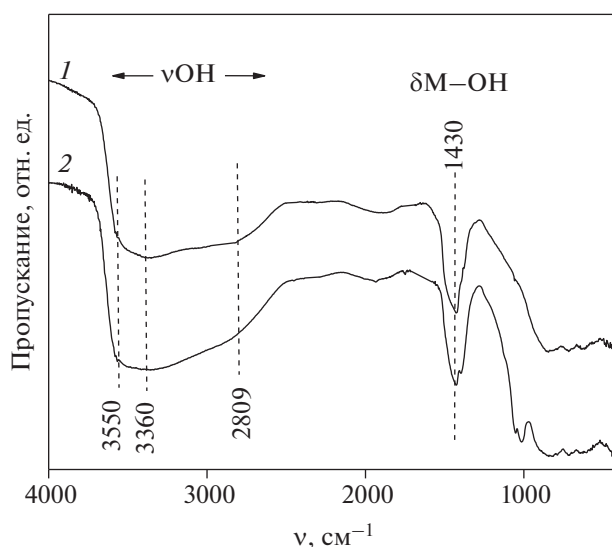
**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности керамических образцов  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (а),  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$  (б),  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  (в), а также данные анализа ЭДС для фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (г) и примесных фаз образцов  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$  (д) и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  (е). Области детектирования показаны крестиком.

#### Природа кислородно-водородных групп

ИК-спектр гидратированного образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в сравнении с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  представлен на рис. 4. Спектры соединений имеют схожий вид. В области частот  $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  на спектрах присутствует широкая несимметричная полоса, что подтверждает присутствие кислородно-водородных групп — данная область частот соответствует валентным колебаниям ( $\nu\text{OH}$ ) гидроксо-групп. Также на спектрах наблюдается полоса в области частот  $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям кислородно-водородных групп. По положению полос поглощения в диапазоне деформационных колебаний можно сделать вывод о формах кислородно-водородных группировок в гидратированных соединениях. Полосы поглощения  $\sim 1430\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие в образцах групп  $\text{M—OH}$ ; отсутствие полос в частотах  $1600$  и  $1700\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии в образцах молекул воды и ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  соответственно. Таким образом, во всех исследуемых соединениях при их гидратации протоны присутствуют в единственной форме — в виде гидроксо-групп  $\text{OH}^-$ .

Следует отметить, что широкая полоса поглощения в области валентных колебаний имеет сложную форму, что связано с присутствием различных энергетически неэквивалентных гидрок-

со-групп. В общем случае, в области  $\nu(\text{OH})$  можно выделить три компонента, как результат присутствия  $\text{OH}^-$ -групп с различным набором силовых постоянных. Основному максимуму этой полосы соответствует частота  $\sim 3360\text{ см}^{-1}$ . Нечетко выраженный максимум  $\sim 3550\text{ см}^{-1}$ , про-



**Рис. 4.** ИК-спектры гидратированных фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (1) [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (2).

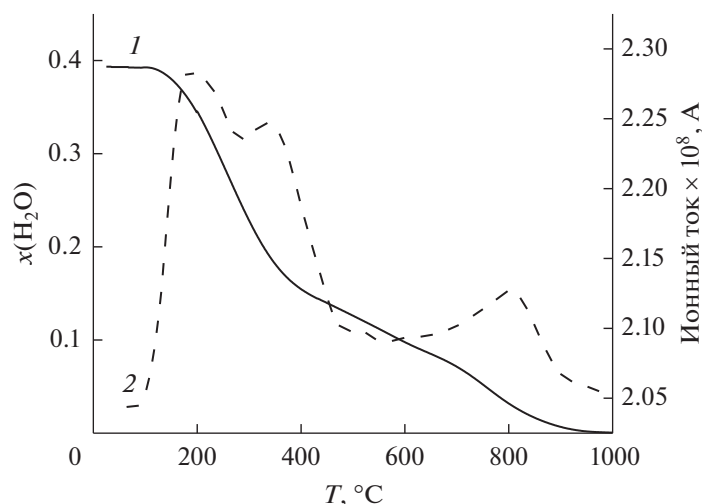


Рис. 5. ТГ (1) и МС( $\text{H}_2\text{O}$ ) (2) — кривые образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

являющийся как высокочастотное плечо основной полосы, указывает на то, что присутствует некоторое количество  $\text{OH}^-$ -групп с более короткой длиной связи  $\text{O}-\text{H}$ , образующих слабые водородные связи (относительно свободные или, другими словами, изолированные группы). Также можно выделить максимум с частотой  $\sim 2809 \text{ см}^{-1}$ , указывающий на наличие  $\text{OH}^-$ -групп с более высокими значениями длины связи  $\text{O}-\text{H}$ , данные гидроксогруппы принимают участие в образовании более сильных водородных связей. На спектрах присутствуют полосы  $\sim 1900 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие смешанным колебаниям, которые для идентификации кислородно-водородных групп не используются. Можно сделать вывод, что замещение индия иттрием не приводит к изменению природы кислородно-водородных групп в гидратированных формах соединений и единственной формой существования протонов в соединениях являются  $\text{OH}^-$ -группы.

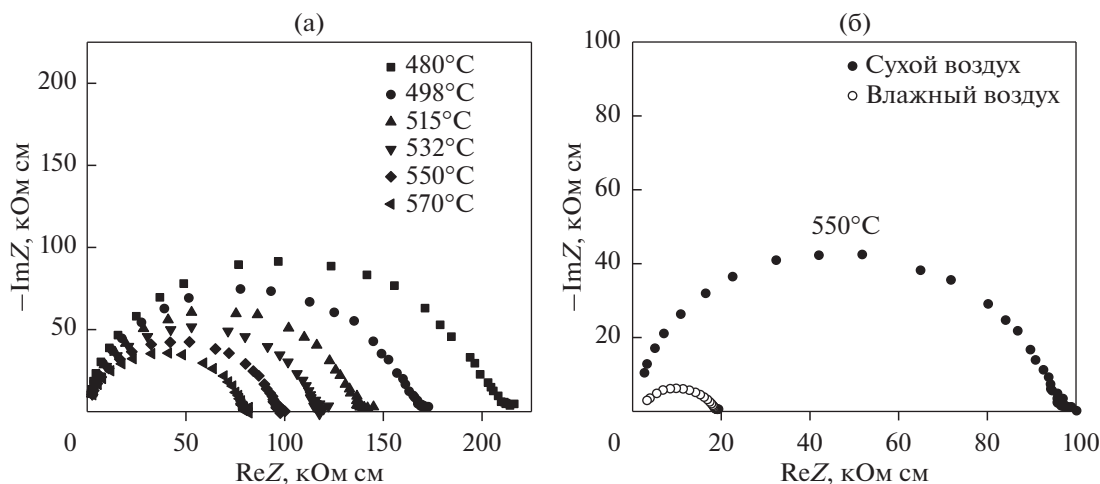
### Процессы гидратации

ТГ-кривая гидратированного образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  совместно с данными масс-спектрологии показана на рис. 5. Экспериментальные данные представлены в виде температурной зависимости степени гидратации  $x(\text{H}_2\text{O})$  — количества молей воды на моль исследуемого соединения. По данным масс-спектрометрического анализа доказано, что изменения массы связаны с выделением воды; пиков, соответствующих выделению иных возможных веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), не наблюдалось. Таким образом, изменения массы обусловлены процессом дегидратации предварительно гидратированного образца.

Изменение массы наблюдалось в широком температурном диапазоне  $25-950^\circ\text{C}$ , при этом наиболее значительное изменение массы происходило в температурном интервале  $200-400^\circ\text{C}$ , далее в интервале температур  $400-950^\circ\text{C}$  наблюдалось незначительное изменение массы, а при температуре выше  $950^\circ\text{C}$  происходила стабилизация массы.

Наличие на кривой ионного тока ( $\text{H}_2\text{O}$ ) нескольких сигналов, а также на ТГ-кривой нескольких ступеней дегидратации связано с присутствием в структуре гидратированного образца энергетически неэквивалентных  $\text{OH}^-$ -групп, как результат их различного кристаллографического положения. В целом, можно видеть наличие низкотемпературных (2 эффекта) и высокотемпературных  $\text{OH}^-$ -групп. Присутствие  $\text{OH}^-$ -групп в сложном оксиде до столь высоких температур ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) является общим свойством гексагональных перовскитов, что также ранее отмечалось для гидратированного соединения  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [37]. Таким образом, данные термогравиметрического и масс-спектрологического анализа достаточно хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Как известно, способность к инкорпорированию  $\text{OH}^-$ -групп в структуру сложного оксида обеспечивается либо присутствием вакансий кислорода, задаваемых акцепторным допированием (примесное разупорядочение), либо наличием незанятых кислородных позиций, т.е., структурных вакансий кислорода (структурное разупорядочение). В обоих случаях происходит увеличение координационного числа полиэдра с участием  $\text{OH}^-$ -групп в координации катиона. Кроме того, ранее было показано, что для блочно-слоевых структур способность к гидратации



**Рис. 6.** Годографы импеданса образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в сухом воздухе при разных температурах (а) и при температуре 550°C в сухом ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) и влажном ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм) воздухе (б) в сравнении.

(т.е., увеличение координационного числа катиона) обусловлена геометрическими размерами свободного пространства для размещения  $\text{OH}^-$ -групп в блоке каменной соли [34]. Структуру исследуемого соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  можно представить, как срастание двух блоков кислородно-дефицитной фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и одного блока комплектного по кислороду перовскита  $\text{BaZrO}_3$  [39]. Таким образом, как соединение  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , так и допированная фаза  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в виду присутствия в их структуре кислородно-дефицитных блоков потенциально способны к инкорпорированию молекул воды из газовой фазы. Данный процесс можно представить с помощью уравнения:



где  $\text{V}_\text{O}^\times$  — структурная вакансия кислорода,  $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$  — гидроксогруппа в позиции кислорода,  $\text{O}_{\text{V}_\text{O}}^{\prime\prime}$  — атом кислорода в структурной вакансии кислорода.

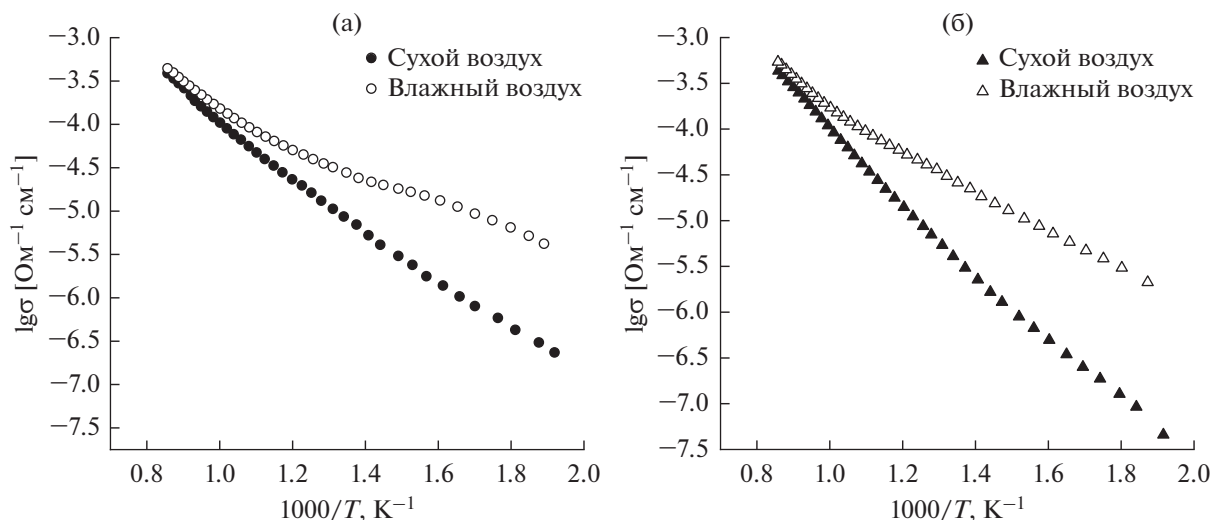
Экспериментально полученные значения степеней гидратации для  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  составили  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.30$  моль [40] и для допированной фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  0.39 моль. Как было сказано выше, структуру  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  можно рассматривать как кислород-дефицитную, в которой чередуются слои  $\text{BaO}_3$  и  $\text{BaO}_{1.5}$ . Локализация вакансий кислорода в слоях  $\text{BaO}_{1.5}$  приводит к тому, что часть атомов бария реализуют полиэдр, состоящий из половины кубооктаэдра, т.е., имеют координационное число 9 [39]. Такой полиэдр легко может быть дополнен атомами кислорода до десятивершинника [39]. Соответственно, мож-

но предполагать, что такая трансформация Ва-полиэдров может реализоваться также и при участии в координации  $\text{OH}^-$ -групп. Вероятно, эти структурные особенности соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  обуславливают его поведение при гидратации. Для допированной фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  с большим объемом элементарной ячейки реализуются большие значения степеней гидратации (по сравнению с недопированной фазой). Аналогичные закономерности были ранее описаны для блочно-слоевых фаз Раддлеслидена—Поппера  $\text{BaLaInO}_4$ , для которых степень гидратации также зависит от геометрических размеров элементарной ячейки [34]. Для  $\text{In}^{3+}$ -допированного структурного аналога  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  присутствие дополнительного количества вакансий кислорода, как результат допирования, обеспечивает несколько более высокие степени гидратации  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.41$  [40].

Таким образом, исходя из полученных данных, можно заключить, что методы изо- и гетеро-валентного допирования структур срастания, позволяющие увеличить объем элементарной ячейки, являются перспективной стратегией увеличения степени гидратации, соответственно, концентрации протонов.

### Электрические свойства

На рис. 6 представлены типичные годографы импеданса для фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в сухом воздухе при различных температурах (а) и при 550°C в сухом и влажном воздухе (б). В целом, вид спектров импеданса при варьировании температуры и парциальных давлений паров воды остается схожим — на годографах в основной области



**Рис. 7.** Температурные зависимости общей электропроводности фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40] (а) и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (б) в сухом ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) и влажном ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм) воздухе.

изученных частот наблюдалось два релаксационных процесса, проявляющихся в виде двух перекрывающихся окружностей, также на годографах в области низких частот наблюдался небольшой вклад от третьей полуокружности. На рис. 1а в Дополнительных материалах представлен пример обработки годографа импеданса, а также на рис. 1б представлена зависимость мнимой части  $\text{Im}Z$  от логарифма частоты переменного тока для доказательства присутствия нескольких релаксационных процессов. Вывод о природе тех или иных релаксационных процессов можно сделать по значениям электрической емкости [42]. Значения емкости, полученные для первой полуокружности, составили  $\sim 10^{-11}$  Ф, что соответствует объемному вкладу, второй —  $\sim 10^{-10}$  Ф, что соответствует вкладу границ зерен; значения емкости, соответствующие третьей полуокружности, составили  $\sim 10^{-6}$  Ф, что характерно для электродных процессов. Как видно, вклад границ зерен небольшой в сравнении с объемным вкладом. Стоит отметить, что для других перовскитов с гексагональной структурой также наблюдались небольшие или сопоставимые с объемом сопротивления границ зерен [43, 44]. Далее при расчетах значений электропроводности использовались значения объемного сопротивления, полученные при экстраполяции соответствующей полуокружности на ось абсцисс (обработка в программе ZView).

Значения удельной электропроводности  $\sigma$  были рассчитаны по известной формуле:

$$\sigma = \frac{l}{SR_{06}}, \quad (5)$$

где  $l$  — это толщина образца,  $S$  — площадь поперечного сечения образца и  $R_{06}$  — величина объемного сопротивления образца. Температурные зависимости электропроводности недопированной фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40] и  $\text{Y}^{3+}$ -допированного образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в атмосферах с различным содержанием паров воды представлены на рис. 7. Во всем исследуемом температурном интервале значения электропроводности, полученные в атмосфере влажного воздуха, были выше, чем в атмосфере сухого. Разница в значениях проводимости, полученных в разных по влажности атмосферах, увеличивалась с уменьшением температуры. При температуре  $400^\circ\text{C}$  различия достигают порядка величины и увеличиваются до 1.7 порядка при  $250^\circ\text{C}$ , энергия активации электропроводности уменьшалась с 0.65 до 0.30 эВ.

В табл. 4 приведены значения энергии активации в различных атмосферах, рассчитанные по уравнению Френкеля:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $A$  — это предэкспоненциальный множитель,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

При температуре выше  $850^\circ\text{C}$  разница в значениях электропроводности в сухом и влажном воздухе становится незначительной. Такое поведение проводимости во влажной атмосфере является типичным при появлении протонных носителей заряда, вклад которых в величину общей электропроводности возрастает с понижением температуры.

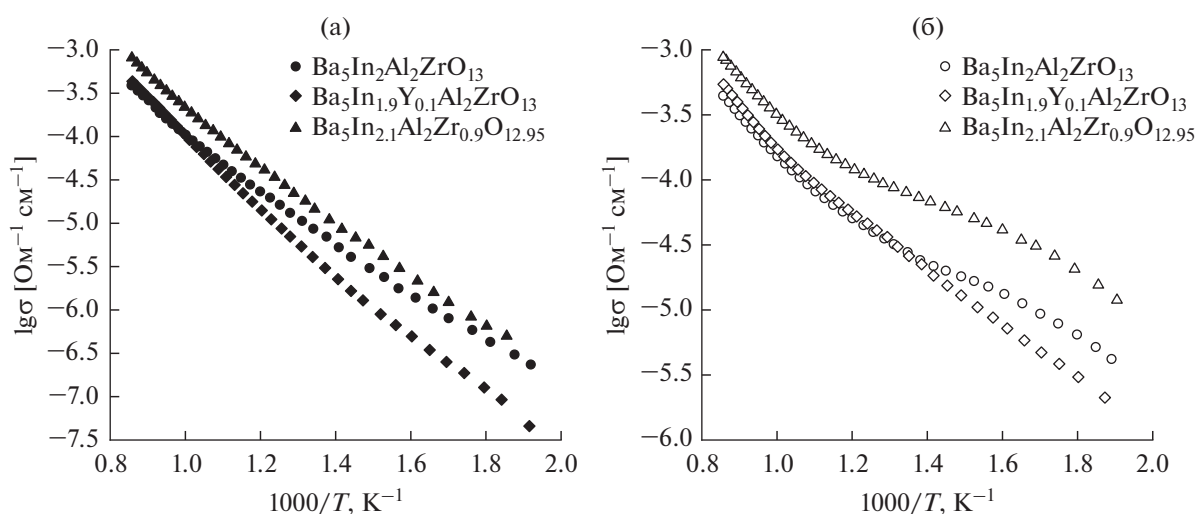
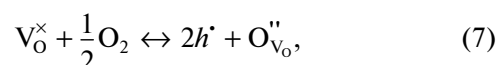
**Таблица 4.** Значения энергии активации общей электропроводности для фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ 

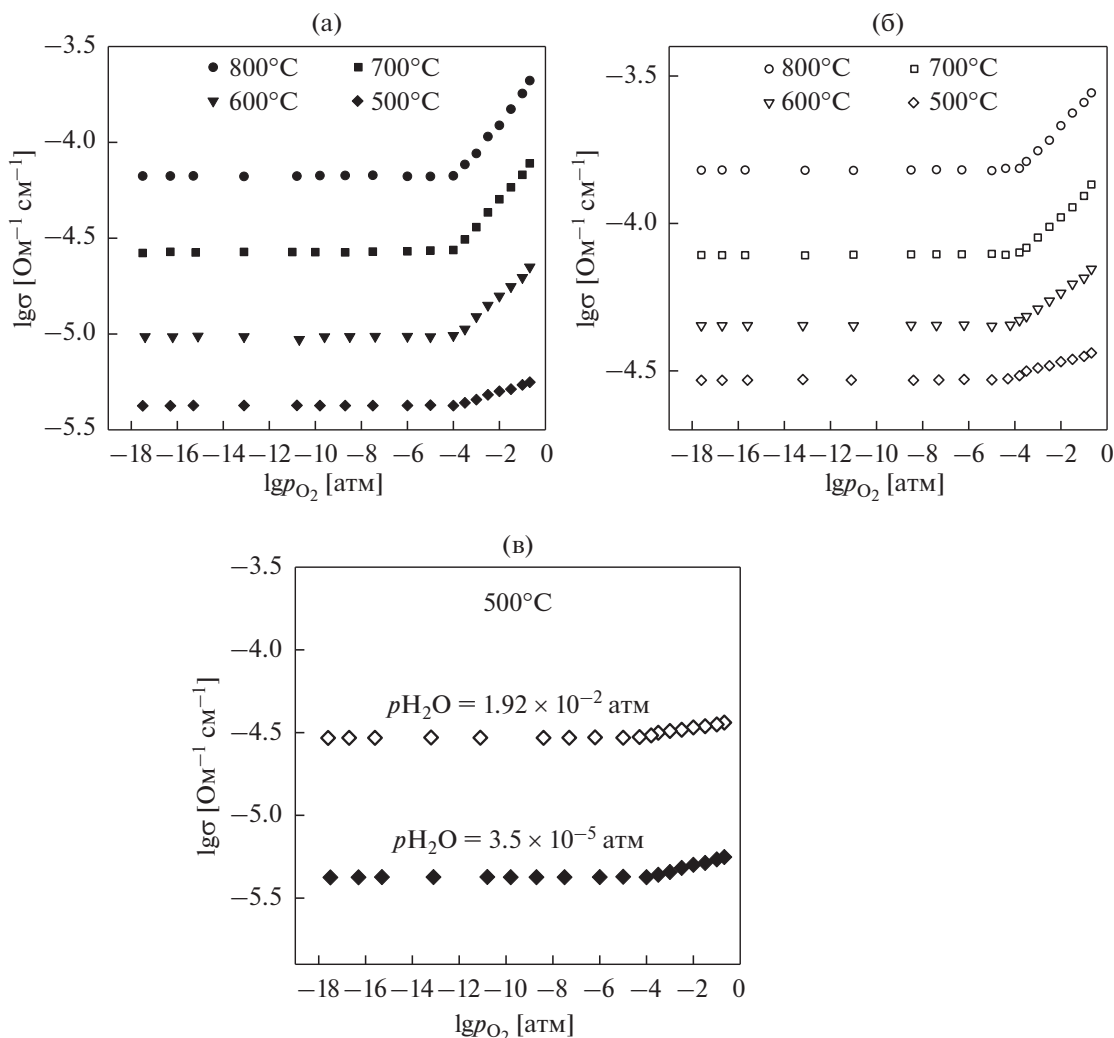
| Соединение                                                           | $E_a$ , эВ   |           | $E_a$ , эВ     |           |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|-----------|----------------|-----------|
|                                                                      | сухой воздух |           | влажный воздух |           |
|                                                                      | 250–500°C    | 700–900°C | 250–500°C      | 700–900°C |
| $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$                   | 0.67         | 0.92      | 0.33           | 0.68      |
| $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ | 0.63         | 0.87      | 0.37           | 0.66      |

На рис. 8 представлено сравнение температурных зависимостей электропроводностей в сухом (а) и во влажном (б) воздухе для соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  [40] и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Как видно, допированный иттрием образец в сухом воздухе демонстрирует более низкие значения проводимости, чем матричное соединение и допированная индием фаза. При температуре выше 700°C значения проводимости для  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и недопированной фазы становятся сопоставимыми, однако они не превосходили значения проводимости для акцепторно-допированного состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$ . Во влажном воздухе ниже 500°C значения проводимости увеличивались в ряду  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ – $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ – $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$ . Стоит, однако, отметить, что разница в значениях проводимости в сухом и влажном воздухе для фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  была примерно одинаковой и была выше, чем для недопированного соединения.

Поскольку известно, что для блочных структур на воздухе может реализоваться вклад дырочной проводимости [40], то для разделения общей проводимости на парциальные вклады были проведены измерения проводимости в широком интервале парциальных давлений кислорода. На рис. 9 представлены изотермы проводимости фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в сухой (рис. 9а) и влажной (рис. 9б) атмосферах, а также их эволюция при смене влажности (рис. 9в).

Из рис. 9 видно, что в интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-4}$ –0.21 атм с увеличением  $p_{\text{O}_2}$  происходит увеличение значений электропроводности. Это подтверждает наличие вклада дырочной проводимости  $\sigma_h$ . Образование дырок связано с процессом инкорпорирования кислорода из газовой фазы в структурные вакансии кислорода, присутствующие в  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ; данный процесс можно представить уравнением:


**Рис. 8.** Температурные зависимости общей электропроводности в сухом ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) (а) и влажном ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм) (б) воздухе для фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  [40] и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ .



**Рис. 9.** Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  в сухой ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ атм}$ ) (а) и влажной ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2} \text{ атм}$ ) (б) атмосферах, а также сравнение изотерм в сухой и влажной атмосферах при 500°C (в).

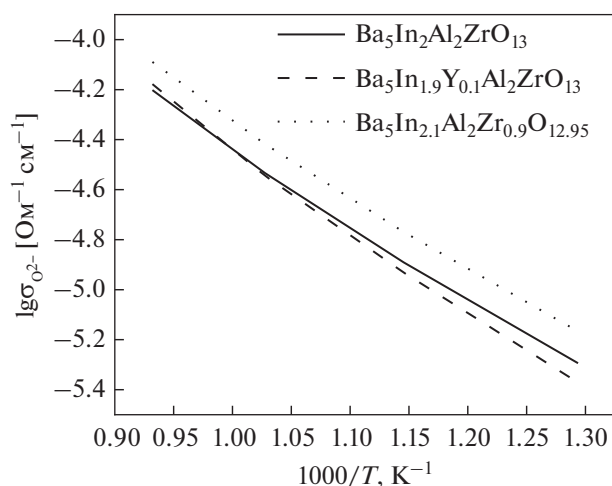
где  $h^*$  — дырка. В интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ – $10^{-4}$  атм на зависимости наблюдалось плато. В данной области парциальных давлений кислорода доминирует ионный транспорт, вклад электронных носителей заряда пренебрежимо мал.

С изменением температуры общий вид зависимостей остается схожим, небольшие изменения происходят в области высоких парциальных давлений кислорода. С понижением температуры наклон зависимости в интервале парциальных давлений кислорода  $0.21$ – $10^{-4}$  атм уменьшается, и зависимость приобретает более пологий вид, из чего можно сделать вывод о росте вклада ионной проводимости. Во влажной атмосфере значения проводимостей значительно превышают проводимость в сухих условиях (рис. 9в), наибольшие различия реализуются в области плато, что связа-

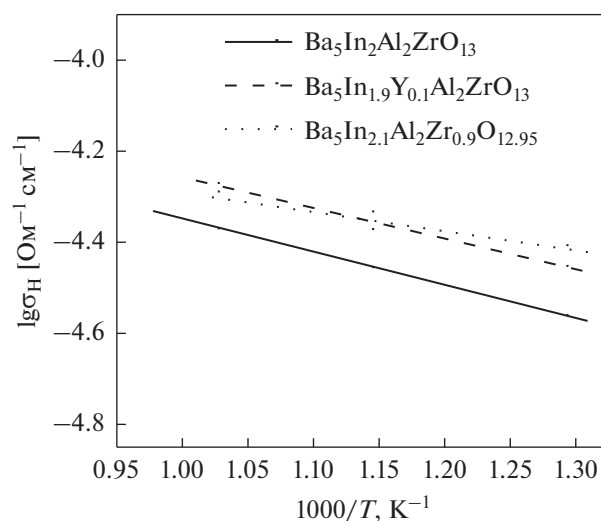
но с появлением дополнительного вклада протонной проводимости.

На основании полученных экспериментальных данных были определены значения кислород-ионной проводимости  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  ( $\sigma_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{плато}}^{\text{сух}}$ ). Значения кислород-ионной проводимости исследуемой фазы в сравнении с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  представлены на рис. 10.

В целом, можно видеть, что значимого различия кислород-ионной проводимости исследованных фаз не наблюдается, в низких температурах различия составляют 0.2 порядка величины. Небольшое увеличение проводимости  $\text{In}^{3+}$ -допированного образца ( $\sim$  в 1.3 раза) может быть результатом увеличения концентрации вакансий кислорода. Таким образом, на воздухе ( $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$ ) значимое различие общих проводимостей иссле-



**Рис. 10.** Температурные зависимости кислород-ионной проводимости фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  [40] и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ .



**Рис. 11.** Температурные зависимости протонной проводимости для фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм).

дованных фаз (рис. 8а) обусловлено разным вкладом дырочной проводимости.

На рис. 11 представлены в сравнении температурные зависимости протонных проводимостей недопированной фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ -допированных структурных аналогов. Значения протонной проводимости для соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  были получены как разность величин электропроводности во влажной и сухой атмосферах в области плато на зависимостях электропроводности от парциальных давлений кислорода ( $\sigma_{\text{H}} = \sigma_{\text{плато}}^{\text{влажн}} - \sigma_{\text{плато}}^{\text{сух}}$ ). Как видно, значения протонной проводимости для всех фаз близки, для допированных фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  значения  $\sigma_{\text{H}}$  выше, чем для матричной фазы в 1.5 раза (рис. 11). В процессе исследования гидратации образцов было установлено, что степень гидратации и, следовательно, концентрация протонов для допированных фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  выше, чем у  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Соответственно, большие значения протонной проводимости допированных фаз могут быть обусловлены более высокими концентрациями протонов.

Значения подвижности протонов были рассчитаны из уравнения:

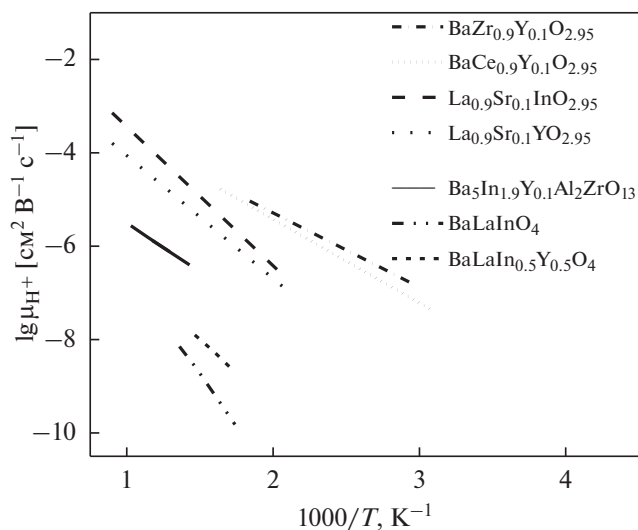
$$\sigma_{\text{H}} = ZeC_{\text{H}}\mu_{\text{H}}, \quad (8)$$

где  $\sigma_{\text{H}}$  — протонная проводимость,  $Ze$  — абсолютная величина эффективного заряда носителя ( $Z = 1$ ),  $C_{\text{H}}$  — объемная концентрация протонов,  $\mu_{\text{H}}$  — подвижность протонов. Как следует из уравнения (8), значение проводимости прямо пропорционально концентрации носителей заряда и их подвижности. Расчеты показали, что подвижности прото-

нов допированных фаз и матричной фазы сопоставимы. Иначе говоря, действительно, основное изменение протонной проводимости исследованных фаз обусловлено большими концентрациями протонов в допированных фазах. Таким образом, установленные закономерности ионного транспорта согласуются с полученными ранее для классических допированных перовскитов  $\text{ABO}_{3-\delta}$ . Как известно [45, 46], протоны в сложных оксидах локализируются на атомах кислорода, и их миграция происходит посредством перескокового, термически активированного процесса от одного атома кислорода к другому. Поэтому динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов. Как было показано, кислород-ионная проводимость исследованных фаз сопоставима (рис. 10), соответственно, подвижности протонов в этих фазах тоже близки.

На рис. 12 представлено сравнение подвижности протонов для исследованной фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и разных классов сложных оксидов. Как видно, различия протонной подвижностей разных материалов достигают нескольких порядков, в то время как концентрации протонов для этих соединений являются однопорядковыми величинами. Столь значимые различия подвижностей протонов, как известно [12], определяются многочисленными факторами, но в общем случае — как структурными особенностями сложных оксидов (тип структуры, симметрия ячейки), так и самой природой элементов.

Наибольшие подвижности протонов реализуются в допированных перовскитах на основе цератов и цирконатов бария, несколько меньшие значения — для фаз на основе перовскитов



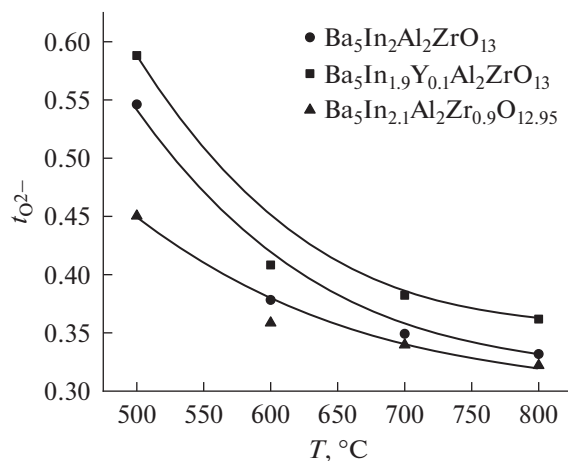
**Рис. 12.** Температурные зависимости подвижности протонов для соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  [47],  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  [48],  $\text{BaLaInO}_4$  [49],  $\text{BaLaIn}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_4$  [49],  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{2.95}$  [50],  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$  [50].

$\text{LaV}^{3+}\text{O}_3$ . Небольшие значения подвижности протонов типичны для фаз со структурой Раддлследа–Поппера ( $\text{BaLaInO}_4$  и структурные аналоги). Для исследуемых гексагональных перовскитов (представлено на примере  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ) реализуются средние значения подвижности протонов относительно представленных материалов. Можно предполагать, что поиск оптимальной допирующей добавки и ее концентрации позволит значимо увеличить величину протонной проводимости гексагональных перовскитов. Эти результаты показывают необходимость в расширении знаний о протонной подвижности, как параметра, определяющего величину протонной проводимости.

Для исследуемых гексагональных перовскитов был произведен расчет кислород-ионных чисел переноса  $t_{\text{O}^{2-}}$  по формуле:

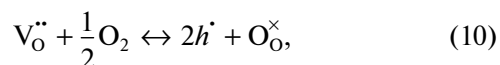
$$t_{\text{O}^{2-}} = \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (9)$$

где  $\sigma_{\text{общ}}$  — электропроводность в сухом воздухе,  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  — кислород-ионная электропроводность. Температурные зависимости кислород-ионных чисел переноса представлены на рис. 13. Как видно, для всех фаз происходит увеличение ионных чисел переноса с уменьшением температуры. Для фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  при температуре  $500^\circ\text{C}$  кислород-ионные числа переноса достигают значений  $\sim 0.60$ , что несколько выше, чем для недопированного соединения  $0.55$ . Таким образом, фаза  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , как и  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , в



**Рис. 13.** Температурные зависимости кислород-ионных чисел переноса для фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40] и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$ .

сухом воздухе является смешанным дырочно-кислород-ионным проводником. Допирование же индием приводило к уменьшению доли ионной проводимости и росту дырочной, что обуславливает более высокие значения общей электропроводности на воздухе, чем у недопированного соединения. Уменьшение на воздухе доли ионной проводимости, вероятно, связано с формированием дырок при заполнении кислородных вакансий, образующихся в процессе допирования индием циркониевой подрешетки:



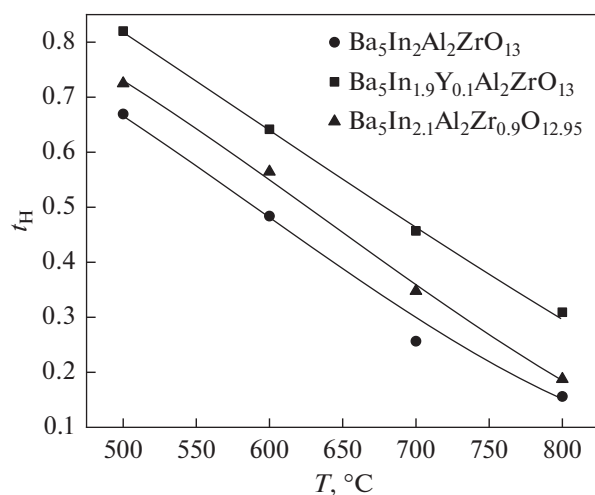
где  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  — вакансии кислорода.

Расчет протонных чисел переноса проводили по формуле:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (11)$$

где  $\sigma_{\text{общ}}$  — электропроводность во влажном воздухе,  $\sigma_{\text{H}^+}$  — протонная электропроводность. Сопоставление протонных чисел переноса исследуемой фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  показано на рис. 14. Как видно, ниже  $600^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере они все проявляют доминирующий протонный транспорт. Наибольшие значения как кислород-ионных, так и протонных чисел переноса реализовались для  $\text{Y}^{3+}$ -допированной фазы.

В заключение можно отметить, что системы на основе гексагонального перовскита  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  являются перспективными протонными проводниками. Соответствующее допирование позволяет увеличить протонную проводимость. Дальнейшее изучение процессов влияния гомо- и гетеро-



**Рис. 14.** Температурные зависимости протонных чисел переноса фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [40],  $\text{Ba}_5\text{In}_{2.1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{12.95}$  [40] и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм).

валентного допирования на транспортные свойства, а также изучение концентрационных зависимостей может способствовать оптимизации протонного транспорта.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получен гексагональный перовскит  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , введение иттрия в индиевую подрешетку приводило к увеличению параметров элементарной ячейки ( $a = 5.971(4)$  Å,  $c = 24.012(1)$  Å) по сравнению с недопированной фазой  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $a = 5.967(2)$  Å,  $c = 24.006(8)$  Å). Образцы при замещении  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Zr}^{4+}$ , соответственно,  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{12.95}$  и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13.05}$ , не удалось получить однофазными. Было установлено, что исследуемая фаза  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  способна к диссоциативному поглощению молекул воды из газовой фазы; степень гидратации составила  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.39$  моль. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что протоны существуют в виде  $\text{OH}^-$ -групп. Фаза  $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  способна к проявлению протонной проводимости в атмосферах с высокими парциальными давлениями паров воды ( $p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$  атм), ниже  $600^\circ\text{C}$  протонный перенос становится доминирующим. Таким образом, при замещении индия на иттрий, по сравнению с недопированным соединением, значимого изменения кислород-ионной проводимости не произошло, но уменьшилась доля дырочной проводимости, наблюдалось увеличение степени гидратации и, как следствие, увеличение протонной проводимости.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет совместного гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 22-23-20003, <https://rscf.ru/en/project/22-23-20003/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi, T. and Iwahara, H., Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution, *Rev. Chem. Mineral*, 1980, vol. 17, no. 4, p. 243.
2. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., and Maeda, N., Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3, no. 4, p. 359.
3. Uchida, H., Maeda, N., and Iwahara H., Relation between proton and hole conduction in  $\text{SrCeO}_3$ -based solid electrolytes under water containing atmospheres at high temperatures, *Solid State Ionics*, 1983, vol. 11, no. 2, p. 117.
4. Iwahara, H., Proton-conducting ceramics, *Ceram. Jap.*, 1983, vol. 18, no. 10, p. 855.
5. Norby, T., Advances in proton ceramic fuel cells, steam electrolyzers, and dehydrogenation reactors based on materials and process optimizations, *ECS Transactions*, 2017, vol. 80, no. 9, p. 23.
6. Medvedev, D., Lyagaeva, J., Gorbova, E., Demin, A., and Tsiakaras, P., Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *B: Progress in Mater. Sci.*, 2016, vol. 75, p. 38.
7. Medvedev, D. and Ricote, S., Electrochemistry of proton-conducting ceramic materials and cells, *B: J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, no. 7, p. 1445.
8. Xi, X. and Lei, B., *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier, 2020, p. 81.
9. Tarancón, A., Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 1130.
10. Medvedev, D., Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 49, p. 26711.
11. Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Высокотемпературные и композиционные протонпроводящие электролиты. *Неорганические материалы*. 2017. № 53(4). С. 335. [Stenina, I.A. and Yaroslavtsev, A.B., High-temperature and composite proton conducting electrolytes, *Neorgan. mater.* (in Russian), 2017, no. 53(4), p. 335.]
12. Haugsrud, R., High Temperature Proton Conductors – Fundamentals and Functionalities, *Diffusion Foundations*, 2016, vol. 8, p. 31.
13. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., Kwon, O., Bud, Y., and Kim, G., Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion

- and storage. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2019, vol. 109, p. 606.
14. Kochetova, N., Animitsa, I., Medvedev, D., Demin, A., and Tsiakaras, P., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, p. 73222.
  15. Nomura, K., Takeuchi, T., Kamo, Sh., Kageyama H., and Miyazaki, Y., Proton conduction in doped  $\text{LaScO}_3$  perovskites, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 553.
  16. Zhao, G., Suzuki, K., Hirayama, M., and Kanno, R., Syntheses and characterization of novel perovskite-type  $\text{LaScO}_3$ -based lithium ionic conductors, *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 299.
  17. Kuzmin, A.V., Stroeve, A.Yu., Gorelov, V.P., Novikova, Yu.V., Lesnichyova, A.S., Farlenkov, A.S., and Khodimchuk, A.V., Synthesis and characterization of dense proton-conducting  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  ceramics, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 1130.
  18. Kuzmin, A.V., Lesnichyova, A.S., Tropin, E.S., Stroeve, A.Yu., Vorotnikov, V.A., Solodyankina, D.M., Belyakov, S.A., Plekhanov, M.S., Farlenkov, A.S., Osinkin, D.A., Beresnev, S.M., and Ananyev, M.V.,  $\text{LaScO}_3$ -based electrolyte for protonic ceramic fuel cells: Influence of sintering additives on the transport properties and electrochemical performance, *J. Power Sources*, 2020, vol. 466, p. 228255.
  19. Касьянова, А.В., Руденко, А.О., Лягаева, Ю.Г., Медведев, Д.А. Лантансодержащие протонные электролиты со структурой перовскита. В: *Мембраны и мембр. технологии*. 2021. № 11 (2). С. 83. [Kasyanova, A.V., Rudenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedev, D.A., Lanthanum-containing proton electrolytes with perovskite structure, *V: Membrani i membr. technologii* (in Russian), 2021, no. 11(2), p. 83.]
  20. Magrasó, A., Polfus, J., Frontera, C., Canales-Vázquez, J., Kalland, L., Hervoches, C., Erdal, S., Hancke, R., Islam, M., Norby, T., and Haugsrud, R., Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 5, p. 1762.
  21. Haugsrud, R. and Norby, T., High-temperature proton conductivity in acceptor-doped  $\text{LaNbO}_4$ , *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, no. 13–14, p. 1129.
  22. Huse, M., Norby, T., and Haugsrud, R., Effects of A and B site acceptor doping on hydration and proton mobility of  $\text{LaNbO}_4$ , *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 9, p. 8004.
  23. Besikiotis, V., Knee, C. S., Ahmed, I., Haugsrud, R., and Norby, T., Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , *Solid State Ionics*, 2012, vol. 228, p. 1.
  24. Tu, T., Zhang, B., Liu, J., Wu, K., and Peng, K., Synthesis and conductivity behavior of Mo-doped  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  proton conductors, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 283, p. 1366.
  25. Zhu, Z., Liu, B., Shen, J., Lou, Y., and Ji, Y.,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ : A promising proton ceramic conductor in hydrogen economy, *J. Alloys and Compounds*, 2016, vol. 659, p. 232.
  26. Omata, T., Okuda, K., Tsugimoto, S., and Otsuka-Matsuo-Yao, S., Water and hydrogen evolution proper-
  - ties and protonic conducting behaviors of  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  with a pyrochlore structure, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, p. 249.
  27. Eurenus, K., Proton conductivity in acceptor-doped lanthanide based pyrochlore oxides, *Thesis for the degree of doctor of philosophy*, University of Gothenburg Gothenburg, Sweden, 2009.
  28. Shlyakhtina, A., Lyskov, N., Nikiforova, G., Kasyanova, A., Vorobieva, G., Kolbanev, I., Stolbov, D., and Medvedev, D., Proton Conductivity of  $\text{La}_2(\text{Hf}_{2-x}\text{La}_x)\text{O}_{7-x/2}$  “Stuffed” Pyrochlores, *B: Appl. Sci.*, 2022, vol. 12, no. 9, p. 4342.
  29. Haugsrud, R., Defects and transport properties in  $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$ ), *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, p. 555.
  30. Haugsrud, R. and Norby, T., Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Nature Mater.*, 2006, vol. 5, no. 3, p. 193.
  31. Solís, C., Navarrete, L., Roitsch, S., and Serra, J., Electrochemical properties of composite fuel cell cathodes for  $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-8}$  proton conducting electrolytes, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 31, p. 16051.
  32. Zhou, Y., Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J., Moggi, L., and Skinner, S., Protonic Conduction in the  $\text{BaNdInO}_4$  Structure Achieved by Acceptor Doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
  33. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped  $\text{BaLaInO}_4$  with Ruddlesden–Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, no. 10, p. 1668.
  34. Tarasova, N. and Animitsa, I., Materials  $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$  with Ruddlesden–Popper Structure for Electrochemical Applications: Relationship between Ion (Oxygen-Ion, Proton) Conductivity, Water Uptake, and Structural changes, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 114.
  35. Yashima, M., Tsujiguchi, T., Sakuda, Y., Yasui, Y., Zhou, Y., Fujii, K., Torii, S., Kamiyama, T., and Skinner, S., High oxide-ion conductivity through the interstitial oxygen site in  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -based hexagonal perovskite related oxides, *Nature Commun.*, 2021, vol. 12, no. 1, p. 1.
  36. Fop, S., McCombie, K., Wildman, E., Skakle, J., Irvine, J., Connor, P., Savaniu, C., Ritter, C., and McLaughlin, A., High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite, *Nature Mater.*, 2020, vol. 19, p. 752.
  37. Murakami, T., Hester, J., and Yashima, M., High Proton Conductivity in  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11653.
  38. Fop, S., Solid oxide proton conductors beyond perovskites, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 18836.
  39. Shpanchenko, R., Abakumov, A., Antipov, E., and Kovba, L., Crystal structure of  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , *J. Alloy. Compd.*, 1994, vol. 206, p. 185.
  40. Andreev, R., Korona, D., Anokhina, I., and Animitsa, I., Proton and Oxygen-Ion Conductivities of Hexagonal Perovskite  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , *Materials*, 2022, vol. 15, no. 11, p. 3944.

41. Shannon, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diffraction. Gen. Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 751.
42. Irvine, J., Sinclair, D., and West, A., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, p. 132.
43. Huang, W., Ding, Y., Li, Y., and Wang, Z., Proton conductivity and transport number of complex perovskite barium strontium tantalite, *Ceram. Intern.*, 2021, vol. 47, no. 2, p. 2517.
44. Fop, S., McCombie, K., Smith, R., and McLaughlin, A., Enhanced Oxygen Ion Conductivity and Mechanistic Understanding in  $\text{Ba}_3\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{MoO}_{8.5}$ , *Chem. Mater.*, 2020, vol. 32, no. 11, p. 4724.
45. Iwahara, H., High temperature protonic conduction based on perovskite-type oxides, *ISSI Letters*, 1992, vol. 2, no. 3, p. 11.
46. Munch, W., Seifert, G., Kreuer, K.D., and Maier, J., A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in  $\text{BaCeO}_3$ , *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 647.
47. Kreuer, K., Dippel, Th., Baikov, Yu., and Maier, J., Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped  $\text{BaCeO}_3$ : A single crystal analysis, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 613.
48. Kreuer, K., Adams, S., Fuchs, W., Klock, U., and Maier, J., Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 145, p. 295.
49. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., Korona, D., and Davletbaev, K., Novel proton-conducting layered perovskite based on  $\text{BaLaInO}_4$  with two different cations in B-sublattice: Synthesis, hydration, ionic ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) conductivity, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, no. 44, p. 18972.
50. Okuyama, Y., Kozai, T., Ikeda, Sh., Matsuka, M., Sakai, T., and Matsumoto, H., Incorporation and conduction of proton in Sr-doped  $\text{LaMO}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Yb}, \text{Y}$ ), *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, p. 443.

УДК 541.136+546.34+544.463

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИОНОВ $d^0$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ РЕДОКС-ПАРЫ $O^{2-}/O^-$ В ОКСИФТОРИДАХ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ<sup>1</sup>

© 2023 г. К. В. Мищенко<sup>a</sup>, О. А. Подгорнова<sup>a</sup>, Н. В. Косова<sup>a</sup>, \*<sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия

\*e-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

В настоящей работе исследовано влияние природы ионов переходных металлов (электронная конфигурация  $3d^0$  и  $4d^0$ ) на локальную структуру и электрохимические свойства литий-избыточных оксифторидов с разупорядоченной структурой каменной соли (**fluorinated disordered rock-salt** – **F-DRX**)  $Li_{1+x}(MeMn^{3+})_{1-x}O_{2-y}F_y$ , где  $Me = Ti^{4+}, Nb^{5+}$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.288$  и  $0.05 \leq y \leq 0.15$ . Проведено всестороннее исследование данных соединений с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, гранулометрии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и гальваностатического циклирования. На кривых циклирования F-DRX наблюдается два плато в области напряжений 3.3–3.4 и 4.1–4.3 В, отнесенные к редокс-процессам с участием двух пар  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и  $O^{2-}/O^-$ . Однако в случае Ti-содержащих F-DRX с увеличением содержания фтора вклад пары  $O^{2-}/O^-$  в ходе электрохимического процесса уменьшается. Для обеих систем F-DRX установлено образование парамагнитных кластеров  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ , количество которых возрастает с повышением содержания Mn. Наибольшая степень кластеризации наблюдается для образца  $Li_{1.266}Nb_{0.217}Mn_{0.55}O_{1.85}F_{0.15}$ . В то же время коэффициент диффузии для Nb-содержащих F-DRX на порядок ниже, чем для Ti-содержащих F-DRX, что, вероятно, связано с большей кластеризацией ионов  $Mn^{3+}$ , затрудняющей макродиффузию ионов  $Li^+$  и, как следствие, ухудшающей кинетику процесса.

**Ключевые слова:** литий-ионные аккумуляторы, F-DRX оксифториды с разупорядоченной структурой каменной соли, коэффициент диффузии, редокс-пары  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и  $O^{2-}/O^-$

DOI: 10.31857/S0424857023030088, EDN: HWVZRN

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы катодные материалы на основе литий-избыточных смешанно-катионных оксидов переходных металлов с общей формулой  $Li_{1+x}(M1M2)_{1-x}O_2$  и с разупорядоченной структурой каменной соли (**disordered rock-salt** – **DRX**) стали рассматривать как новый перспективный класс катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с повышенной удельной энергией [1–5]. Высокая удельная емкость достигается путем введения в структуру избытка лития и при условии активации двух редокс-пар: катионной  $Me^{n+}/Me^{(n+1)+}$  и анионной  $O^{2-}/O^-$ . Стабилизация структуры данных соединений при обратимой интеркаляции ионов лития осуществляется благодаря присутствию электрохимически неактивных ( $d^0$ ) высоковалентных ионов переходных ме-

таллов (transition metal – **TM**) [2]. Ранее считалось, что соединения DRX с кубической плотнейшей упаковкой, в которой ионы  $Li^+$  и переходных металлов произвольно занимают одни и те же октаэдрические позиции, не могут быть использованы в качестве электродных материалов из-за отсутствия каналов для диффузии ионов лития в структуре [1]. Позже было установлено, что диффузия  $Li^+$  в DRX происходит по прыжковому механизму путем перескока из одной октаэдрической позиции в другую через промежуточную тетраэдрическую пустоту (*o-t-o*-диффузия). Промежуточные тетраэдрические пустоты имеют общие грани с четырьмя октаэдрами, которые могут быть заняты Li или TM. Катионное разупорядочение в структуре оксида приводит к образованию различных окружений тетраэдрических пустот:  $Li_4$ ,  $Li_3TM$ ,  $Li_2TM_2$ ,  $LiTM_3$  и  $TM_4$  (эквивалентно обозначению  $0TM$ ,  $1TM$ ,  $2TM$ ,  $3TM$  и  $4TM$ ). *Ab initio* расчеты показали, что только тетраэдрические пустоты, не со-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

державшие в окружении ионов ТМ (0ТМ) или содержащие только 1ТМ, обеспечивают наименьшую энергию активации для прыжков ионов  $\text{Li}^+$ . В свою очередь, для макроскопической диффузии ионов  $\text{Li}^+$ , тетрапустоты 0ТМ и/или 1ТМ должны быть непрерывно соединены между собой, образуя тем самым перколяционную сеть. При этом, чем больше избыток лития, тем выше вероятность, что такая сеть будет непрерывной.

Известно, что окисленные анионы кислорода по своей природе нестабильны, и по мере электрохимического окисления кислорода происходит его необратимое выделение из решетки в виде  $\text{O}_2$ . Потеря кислорода приводит к модификации анионной подрешетки и, как следствие, к миграции ионов ТМ и уплотнению решетки [6]. Эти изменения сопровождаются значительными затруднениями для диффузии ионов лития. Поэтому эффективной стратегией повышения устойчивости электродных материалов стало включение в кристаллическую решетку DRX-оксидов анионов с высокой электроотрицательностью, таких как фтор, с образованием F-DRX с общей формулой  $\text{Li}_{1+x}(\text{M1M2})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ . Ранее предпринимались попытки по фторированию термодинамически стабильных хорошо упорядоченных оксидов лития [7]. Помимо чрезвычайно малой растворимости фтора в них, оказалось, что большинство введенных ионов  $\text{F}^-$  находится на поверхности, образуя слой  $\text{LiF}$ . Включение анионов фтора в кислородную подрешетку на уровне, намного превышающем степень замещения для упорядоченных оксидов, было достигнуто в DRX-соединениях благодаря их локальной химической неоднородности с участками, обогащенными ионами лития [6, 8–14]. Было показано, что частичное замещение кислорода фтором в анионной подрешетке приводит к повышению доли марганца и удельной емкости, приходящейся на электрохимически активный ТМ ( $\text{Mn}^{3+}$ ), и к стабилизации редокс-пары кислорода при циклировании [6, 8–10]. Экспериментально показано, что для F-DRX с общей формулой  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6+0.5x}^{3+}\text{Nb}_{0.2-0.5x}^{5+}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  (далее **LMNOF**) наблюдается снижение количества выделяемого кислорода из решетки в процессе заряда по сравнению с соответствующими DRX-оксидами [8, 10]. Путем комбинации теоретических и экспериментальных методов исследования установлено, что частичное замещение ионов кислорода на фтор способствует уменьшению искажения октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ , вызванного эффектом Яна–Теллера, что также может способствовать снижению окислительно-восстановительной (**ОВ**) активности кислорода [8, 13]. Сильное притяжение между  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  в F-DRX должно повышать образование диамагнитных кластеров, богатых литием, что необходимо для

создания перколяционной сети для диффузии ионов лития [14, 15].

Несмотря на то, что электрохимически неактивные ТМ ( $d^0$ ) играют важную роль в образовании F-DRX, их влияние на обратимые катионные и анионные ОВ-процессы и стабильность при циклировании изучено недостаточно. Ранее, на примере Ti-содержащих (**LTMO**) и Nb-содержащих (**LNMO**) DRX с одинаковым содержанием Mn, было показано, что вклад редокс пары  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  в удельную емкость LNMO значительно выше, в то время как циклическая стабильность лучше у LTMO [3, 4]. Описанная разница в характеристиках двух типов DRX-оксидов ясно демонстрирует критическую роль ТМ ( $d^0$ ) в регулировании их электрохимического поведения [5].

В настоящей работе механохимически стимулированным твердофазным методом синтеза получены литий-избыточные (20–30 мол. %) F-DRX с общей формулой  $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ , где  $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.288$  и  $0.05 \leq y \leq 0.15$ . Проведены исследования структурных характеристик и электрохимических свойств полученных F-DRX с целью изучения влияния ТМ ( $d^0$ ) на ОВ активность пары  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  и на диффузию ионов лития.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы исследуемых Ti- и Nb-содержащих F-DRX с общей формулой  $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ , где  $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.288$  и  $0.05 \leq y \leq 0.15$ , и составами, представленными в табл. 1, получали из смеси следующих реагентов: LiOH (98%, Реахим), LiF (98%, ООО “Завод редких металлов”),  $\text{TiO}_2$  (анатаз, 99.8%, Sigma Aldrich),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.5%, Реахим) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (98%, Alfa Aesar). Стоит отметить, что из-за разницы в степенях окисления ТМ ( $d^0$ ) отсутствует возможность подобрать для двух систем составы с одинаковым количеством лития при условии сохранения электронейтральности. Синтез катодных материалов осуществляли механохимически стимулированным твердофазным способом. Предварительную механическую активацию (**МА**) проводили в планетарной мельнице АГО-2 (600 об./мин) в стальных барабанах с шарами из  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного иттрием, в течение 5 мин. Массовое соотношение порошка к шарам составляло 1 : 40. Отжиг активированных смесей осуществляли в токе аргона при температуре 950°C в течение 2 ч. Композиционные материалы с углеродом были получены путем МА синтезированных материалов с 5 мас. % сажи П-277 (Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омский филиал) в мельнице SPEX-800 в течение 10 мин.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) полученных образцов проводили с помощью дифрактометра

**Таблица 1.** Параметры решетки образцов F-DRX, уточненные методом Ритвельда; средний размер частиц ( $D_{50}$ ) по данным гранулометрии

| Состав                                          | Образец | $a$ , Å   | $V$ , Å <sup>3</sup> | $R_{wp}$ , % | $\chi^2$ | $D_{50}$ , мкм* |
|-------------------------------------------------|---------|-----------|----------------------|--------------|----------|-----------------|
| $Li_{1.2}Ti_{0.35}Mn_{0.45}O_{1.95}F_{0.05}$    | LTMOF5  | 4.1487(1) | 71.41                | 4.90         | 1.33     | 6.26/1.87       |
| $Li_{1.2}Ti_{0.30}Mn_{0.50}O_{1.90}F_{0.10}$    | LTMOF10 | 4.1502(1) | 71.48                | 4.39         | 1.21     | 6.42/2.24       |
| $Li_{1.2}Ti_{0.25}Mn_{0.55}O_{1.85}F_{0.15}$    | LTMOF15 | 4.1534(1) | 71.65                | 3.96         | 1.17     | 6.89/2.42       |
| $Li_{1.288}Nb_{0.272}Mn_{0.45}O_{1.95}F_{0.05}$ | LNMOF5  | 4.1836(2) | 73.22                | 4.23         | 1.28     | 6.66/1.29       |
| $Li_{1.275}Nb_{0.245}Mn_{0.50}O_{1.9}F_{0.10}$  | LNMOF10 | 4.1840(1) | 73.25                | 4.73         | 1.42     | 6.12/1.24       |
| $Li_{1.266}Nb_{0.217}Mn_{0.55}O_{1.85}F_{0.15}$ | LNMOF15 | 4.1759(5) | 72.82                | 4.12         | 1.29     | 5.03/1.33       |

\*Второе значение соответствует данным  $D_{50}$  для композитов с углеродом.

D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda_1 = 1.5406$  Å,  $\lambda_2 = 1.5445$  Å). Уточнение параметров решетки осуществляли методом Ритвельда с использованием пакета программного обеспечения TOPAS 4.2. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Hitachi, Япония). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов регистрировали на спектрометре Adani Spinscan X (ADANI, Беларусь) при комнатной температуре (25°C) и при температуре жидкого азота (–196°C). Гранулометрический анализ порошков проводили с помощью лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201А (ООО “ВА Инсталт”, Россия). Перед проведением анализа образцы подвергали ультразвуковой обработке (200 Вт) в течение 30 с.

Для электрохимического тестирования готовили катодные смеси, состоящие из 75 мас. % активной составляющей, 20 мас. % проводящего углерода Super P и 5 мас. % связующего PVDF/NMP. Рабочие электроды получали путем нанесения суспензии на алюминиевую фольгу с помощью doctor blade, высушивания при 90°C в вакууме и прокатки. Плотность приготовленных образцов составляла 2–3 мг см<sup>–2</sup>, диаметр электрода 10 мм. В качестве анода использовали литиевую фольгу, в качестве электролита – раствор 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1) (Alfa Aesar, 99%), а в качестве сепаратора – стекловолоконный фильтр Whatman, Grade GF/C. Электрохимические ячейки собирали в аргонном боксе VBOX-SS 950, Vilitex, Россия. Циклирование образцов проводили на установке Biologic BCS 805 (Франция) в гальваностатическом режиме при комнатной температуре и скорости C/40. Гальваностатическое прерывистое титрование (galvanostatic intermittent titration technique – GITT) проводили при комнатной температуре со скоростью C/20. Время наложения тока составляло 20 мин, а время релаксации – 40 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовый состав, кристаллическая структура и морфология

Дифрактограммы синтезированных образцов F-DRX приведены на рис. 1. На всех дифрактограммах наблюдаются рефлексы хорошо окристаллизованных фаз, относящиеся к кубической сингонии с пр. гр. *Fm-3m*. Слева на рисунке приведена выделенная область отражений от плоскости (111). Для Nb-содержащих F-DRX с ростом содержания фтора видно значительное изменение положения рефлекса (111) в сторону больших значений  $2\theta$  по сравнению с Ti-содержащими образцами. Значения параметра решетки  $a$  исследуемых Ti- и Nb-содержащих F-DRX, уточненные методом Ритвельда, представлены в табл. 1. Видно, что параметр  $a$  для Ti-содержащих F-DRX при повышении содержания фтора возрастает. С увеличением содержания фтора увеличивается содержание ионов  $Mn^{3+}$  и уменьшается содержание ионов  $Ti^{4+}$ . Поскольку ионный радиус  $Mn^{3+}$  (0.645 Å) больше ионного радиуса  $Ti^{4+}$  (0.605 Å), то соответственно увеличивается и среднее расстояние между ионами металла и кислорода. Напротив, для Nb-содержащих F-DRX с увеличением мольной доли фтора параметр  $a$  уменьшается вследствие уменьшения содержания лития ( $r_{Li^+} = 0.76$  Å).

Согласно микрофотографиям СЭМ, образцы Ti-содержащих F-DRX: LTMOF5, LTMOF10, LTMOF15 – состоят из частиц полигональной формы размером 4–7, 6–10 мкм и 7–15 мкм соответственно (рис. 2а). Увеличение размера частиц, вероятно, связано с плавлением LiF ( $T_{пл} = 850^\circ\text{C}$ ), что приводит к спеканию частиц F-DRX. Для Nb-содержащих F-DRX наблюдается неоднородное распределение частиц со средним размером мелких частиц 1–3 мкм и крупных частиц 10–20 мкм (рис. 2б). По данным гранулометрии средний размер частиц лежит в диапазоне 5–7 мкм (табл. 1).

Для получения электропроводящих композитов с углеродом, образцы подвергали МА с 5% углерода

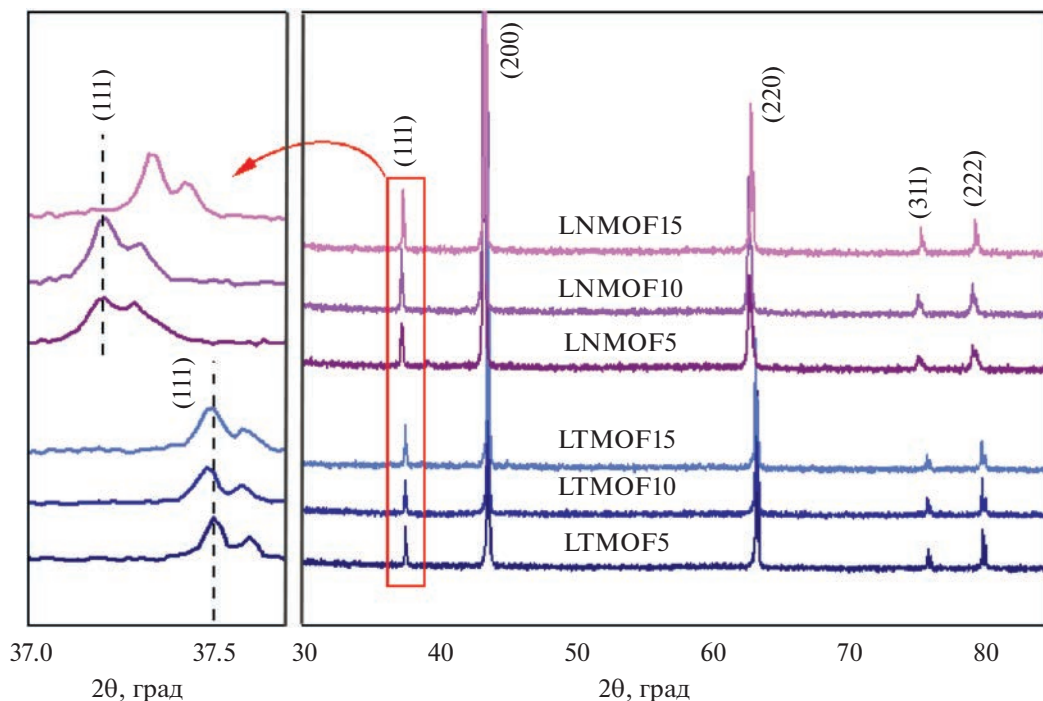


Рис. 1. Дифрактограммы образцов F-DRX (справа), увеличенная область  $2\theta$  (111) рефлекса (слева).

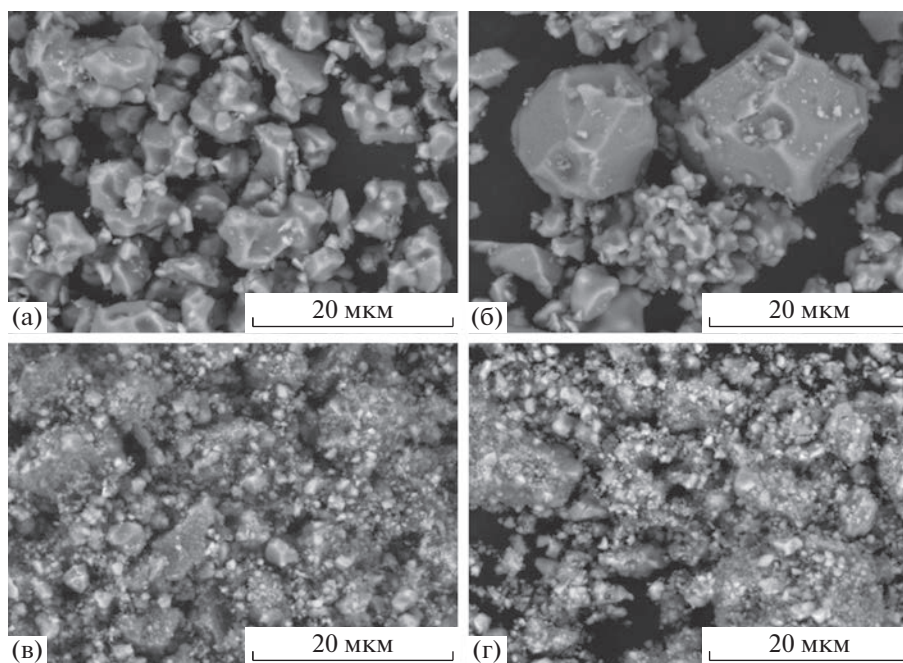


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходных LTMOF5 (а) и LNMOF5 (б) и после их МА с углеродом (в, г).

П-277 с применением мельницы SPEX-800. На снимках СЭМ для всех композитов наблюдаются первичные частицы субмикронного размера (рис. 2в, 2г). Средний размер ОКР, определенный из данных РФА с использованием формулы Шеррера, несколько меньше для Ti-содержащих F-DRX и лежит в диапазоне  $(20.9\text{--}24.0) \pm 0.9$  нм,

в то время как для Nb-содержащих размер ОКР составляет  $(22.8\text{--}24.1) \pm 0.8$  нм.

#### Локальная структура

Ранее методом спектроскопии ЭПР нами были проведены исследования локальной структуры

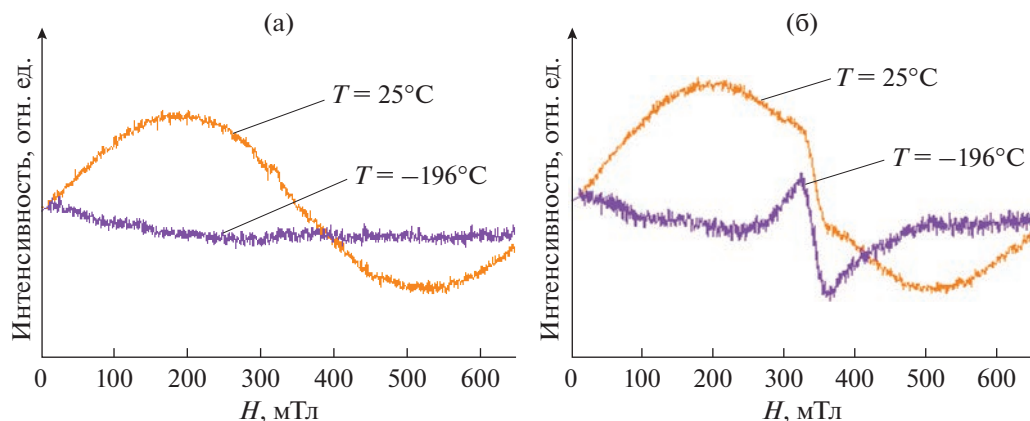


Рис. 3. ЭПР-спектры образцов LTMOF5 (а) и LNMOF5 (б), записанные при комнатной температуре (25°C) и при температуре жидкого азота (–196°C).

DRX оксидов  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$  [16, 17]. Установлено, что в них существуют не только диамагнитные кластеры лития (0ТМ или 1ТМ), но и парамагнитные кластеры марганца, присутствие которых ухудшает условия транспорта ионов лития. В данной работе также были проведены исследования, направленные на выявление в структуре F-DRX возможной кластеризации парамагнитных ионов марганца методом ЭПР.

На рис. 3 приведены спектры ЭПР образцов LTMOF5 и LNMOF5, записанные при двух температурах. На спектрах ЭПР, полученных при комнатной температуре (25°C), для всех образцов наблюдаются широкие линии Лоренца с  $g \sim 2$  (рис. 3а).

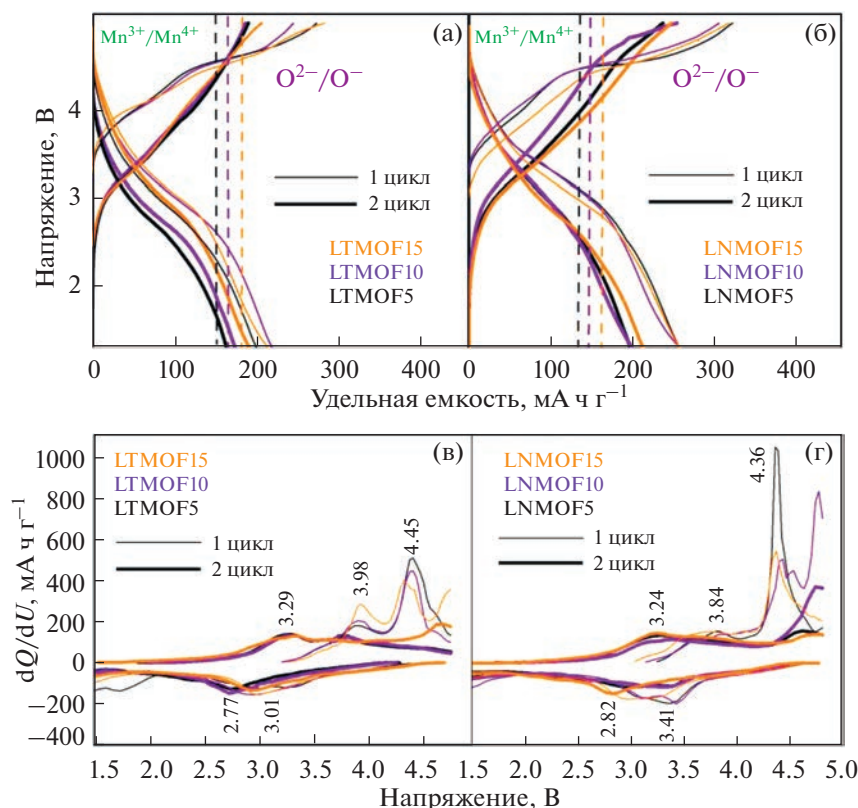
Причина появления широкого сигнала, как и в случае DRX-оксидов, по-видимому, связана с появлением ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и возникновением непрямого обменного взаимодействия между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [18]. Для Ti-содержащих LTMOF10, LTMOF15 и Nb-содержащих LNMOF5, LNMOF10, LNMOF15 образцов сигнал представляет собой суперпозицию широкой и узкой линий Лоренца, связанных с релаксацией спиновой системы  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и сигналом от  $\text{Mn}^{4+}$  в диамагнитном ( $\text{Li}^+/\text{Nb}^{5+}$  или  $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ ) окружении (рис. 3б), соответственно. Суммарное количество парамагнитных центров для обеих систем F-DRX увеличивается с ростом содержания Mn и составляет 0.12, 0.21, 0.21 ат. % для LTMOF5, LTMOF10, LTMOF15 и 0.13, 0.19, 0.25 ат. % для LNMOF5, LNMOF10, LNMOF15 соответственно. С увеличением содержания Mn в Ti-содержащих F-DRX наблюдается также рост интенсивности узкого сигнала от  $\text{Mn}^{4+}$  в диамагнитном окружении ионами  $\text{Li}^+$  и/или  $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$  [16], что косвенно свидетельствует об уменьшении степени кластеризации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Поскольку в Nb-содержащих образцах количество ионов  $\text{Li}^+$  больше, чем в Ti-

содержащих образцах (табл. 1), поэтому и магнитуда узкого сигнала от  $\text{Mn}^{4+}$  в диамагнитном окружении в этих образцах выше (рис. 3). С другой стороны, поскольку концентрация парамагнитных кластеров  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  остается практически одинаковой (0.12 и 0.13 ат. % для LTMOF5 и LNMOF5 соответственно), то широкие компоненты на ЭПР-спектрах LTMOF и LNMOF образцов близки.

Для доказательства присутствия кластеров  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ , а не возможных ферромагнитных взаимодействий в образцах, спектры ЭПР были записаны при температуре жидкого азота (–196°C). При низкой температуре магнитуда широкого сигнала падает, что свидетельствует об отсутствии ферромагнетизма в образцах, однако остается заметным слабоинтенсивный узкий сигнал (рис. 3б) с шириной линии между точками максимального наклона  $\Delta H_{\text{max}} \sim 30$  мТл, характерный для  $\text{Mn}^{4+}$  в диамагнитном окружении [19, 20].

#### Электрохимические свойства

На рис. 4 представлены зарядно-разрядные кривые первого и второго циклов F-DRX, а также кривые дифференциальной емкости ( $dQ/dU$ ) в зависимости от приложенного напряжения для двух серий образцов Ti- и Nb-содержащих F-DRX с одинаковым содержанием Mn. Согласно анализу данных циклирования, ступенчатый характер кривых при деинтеркаляции ионов лития указывает на реализацию многоэлектронных процессов с участием двух редокс-пар  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$ . В табл. 2 приведены значения разрядной емкости первого и десятого циклов для всех синтезированных F-DRX. Практические значения разрядной емкости превышают теоретические значения, рассчитанные, исходя из содержания  $\text{Mn}^{3+}$  на формульную единицу. При дальнейшем повышении напряжения до 4.8 В в ОБ процесс включается и анионная подрешетка. Стоит отметить,



**Рис. 4.** Зарядно-разрядные кривые первых двух циклов образцов  $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ , где  $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}$  (а) и  $\text{Nb}^{5+}$  (б), а также зависимости  $dQ/dU$  от напряжения (в) и (г) соответственно. Вертикальной пунктирной линией указано теоретическое значение удельной емкости, приходящееся на пару  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ .

что вклад редокс-пары  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  в разрядную емкость для Ti- и Nb-содержащих F-DRX различен.

Проведенные нами ранее сравнительные исследования DRX-оксидов показали, что более выраженным вкладом редокс-пары  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  в удельную емкость обладают Nb-содержащие соединения [4], однако при их циклировании происходит падение емкости из-за выделения газообразного кислорода из решетки [21], поскольку окисленные ионы кислорода по своей природе нестабильны. Присутствие в структуре ионов  $\text{F}^-$  оказывает стабилизирующий эффект, уменьшая количество выделяющегося из решетки кислоро-

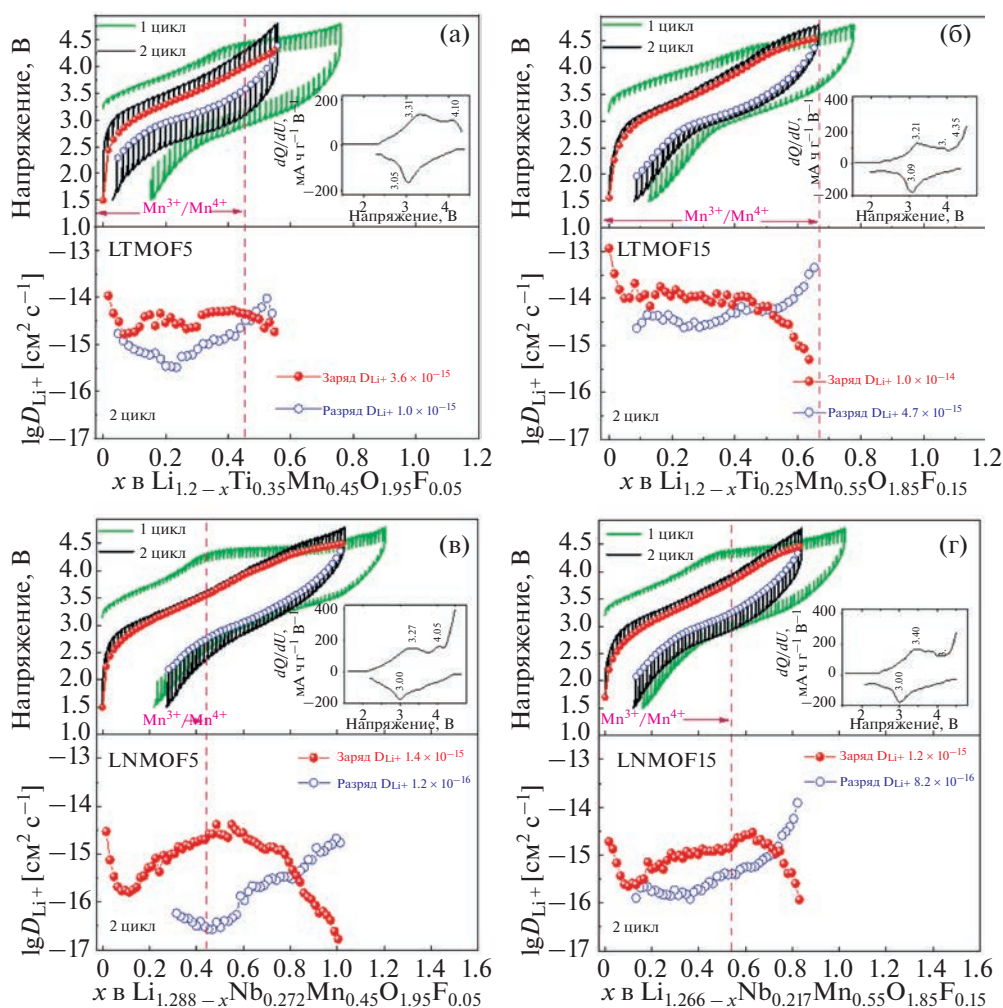
да [8]. С другой стороны, расчетными методами было показано, что при небольшом избытке лития ( $x < 0.2$ ) введение фтора необходимо для преодоления порога перколяции в  $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}')_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$  и извлечения 1 Li [14, 15]. Чем больше ионов  $\text{F}^-$  в структуре, тем больше образуется соединенных между собой диамагнитных кластеров Li, которые состоят из тетрапустот 0TM и 1TM, создающих непрерывную перколяционную сеть [22].

Для всех Nb-содержащих образцов, вне зависимости от содержания Mn, наблюдаются близкие значения электрохимической емкости. Максимальный вклад редокс-пары  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  ( $123 \text{ mA h g}^{-1}$ )

**Таблица 2.** Значения теоретической и практической емкости ( $Q$ ) для Ti- и Nb-содержащих F-DRX с участием двух редокс-пар  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$

|         | $Q_{\text{теор}}(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$ , $\text{mA h g}^{-1}$ | $Q_{\text{теор}}(\text{O}^{2-}/\text{O}^-)$ , $\text{mA h g}^{-1}$ | $Q_{\text{теор.общ}}$ , $\text{mA h g}^{-1}$ | $Q_{\text{практ}}$ , $\text{mA h g}^{-1}$ * |
|---------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| LTMOF5  | 147                                                                     | 245                                                                | 392                                          | 197/70                                      |
| LTMOF10 | 163                                                                     | 228                                                                | 390                                          | 215/73                                      |
| LTMOF15 | 178                                                                     | 210                                                                | 388                                          | 212/122                                     |
| LNMOF5  | 132                                                                     | 245                                                                | 377                                          | 255/72                                      |
| LNMOF10 | 145                                                                     | 225                                                                | 370                                          | 256/96                                      |
| LNMOF15 | 158                                                                     | 206                                                                | 364                                          | 250/140                                     |

\*Практическая разрядная емкость на первом/десятом циклах по результатам циклирования.



**Рис. 5.** Кривые GITT и НРЦ Ti-содержащих LTMOF5, LTMOF15 (а, б) и Nb-содержащих LNMOF5, LNMOF15 (в, г) F-DRX и зависимости коэффициента диффузии  $D_{Li^+}$  от  $x_{Li}$  для второго цикла. Во вставке представлены дифференциальные кривые НРЦ второго цикла. Пунктирной линией отмечено теоретическое значение удельной емкости ( $x_{Li}$ ), приходящееся на пару  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ .

в удельную разрядную емкость на первом цикле наблюдается для образца LNMOF5 (рис. 4б). Отметим, что для Ti-содержащих составов вклад редокс-пары  $O^{2-}/O^-$  на первом цикле менее выражен и имеет максимальное значение  $52 \text{ mA ч г}^{-1}$  для образца LTMOF10 (рис. 4а). Падение удельной емкости после первого цикла может свидетельствовать об образовании CEI (cathode electrolyte interphase), окислении электролита или о частичном удалении кислорода из структуры при напряжении около 4.8 В. При продолжительном циклировании наибольшей разрядной емкостью на 10-м цикле обладают образцы с максимальным содержанием фтора LTMOF15 и LNMOF15, что свидетельствует о стабилизации кислорода в анионной подрешетке.

На дифференциальных кривых заряда наблюдаются пики в области напряжений 3.3–4.0 В и

4.1–4.5 В, отвечающие окислению  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и активации анионной подрешетки  $O^{2-}/O^-$  соответственно (рис. 4в, 4г). Для Ti-содержащих образцов интенсивность пика  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  на первом заряде выше по сравнению с Nb-содержащими образцами, что указывает на больший вклад пары  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Для Nb-содержащих образцов, наоборот, наблюдается значительный вклад пары  $O^{2-}/O^-$  в ОВ реакцию (~4.4 В).

#### Подвижность ионов лития

Для того чтобы оценить коэффициент диффузии ( $D_{Li^+}$ ) ионов  $Li^+$  в процессе циклирования, использовали метод гальваностатического прерывистого титрования (GITT). На рис. 5 представлены зарядно-разрядные кривые для образ-

цов LTMOF5, LTMOF15, LNMOF5 и LNMOF15 в ходе первого и второго циклов, иллюстрирующие зависимость напряжения от содержания  $\text{Li}^+$  при нагрузке и релаксации. На кривых НРЦ на первом цикле для обеих систем F-DRX наблюдаются два плато, что согласуется с данными гальваностатического циклирования.

Коэффициенты диффузии ( $D_{\text{Li}^+}$ ) ионов Li рассчитаны из данных GITT по уравнению [23]:

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{V_M}{SF} \right)^2 \left( I_0 \frac{\delta E_s / \delta x}{\delta E / \delta t^{1/2}} \right)^2, \text{ при } t \ll \tau,$$

где  $V_M$  — молярный объем материала электрода ( $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$ ),  $S$  — удельная поверхность электрода ( $\text{см}^2 \text{ г}^{-1}$ ), рассчитанная по среднему размеру частиц 1.29–2.42 мкм, определенному из данных гранулометрии,  $F$  — постоянная Фарадея ( $\text{С моль}^{-1}$ ),  $I_0$  — импульс тока ( $\text{А г}^{-1}$ ),  $\delta E_s / \delta x$  — производная потенциала электрода по концентрации лития, а  $\delta E / \delta t^{1/2}$  — производная потенциала электрода по  $t^{1/2}$ .

На рис. 5 приведены кривые GITT и НРЦ для Ti- и Nb-содержащих образцов и зависимости коэффициента диффузии  $D_{\text{Li}^+}$  от  $x_{\text{Li}}$ . Форма кривых зависимости  $D_{\text{Li}^+}$  от состава F-DRX аналогична форме кривых DRX-оксидов [16, 24]. Напротив, наблюдается явное различие в значениях  $D_{\text{Li}^+}$  на заряде и разряде для обеих систем F-DRX. Рассчитанные коэффициенты диффузии находятся в диапазоне  $10^{-14}$ – $10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Для Ti-содержащих F-DRX значения  $D_{\text{Li}^+}$  на втором заряде меняются в узком диапазоне  $x_{\text{Li}}$  (область псевдоплато) от 0.05 до  $0.5 x_{\text{Li}}$  и равны  $3.6 \times 10^{-15}$  и  $1.0 \times 10^{-14} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для LTMOF5 и LTMOF15 соответственно (рис. 5а, 5б). Для Nb-содержащих образцов область псевдоплато является более протяженной 0.1–0.7  $x_{\text{Li}}$ , а значения  $D_{\text{Li}^+}$  равны  $1.4 \times 10^{-15}$  и  $1.2 \times 10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для LNMOF5 и LNMOF15 соответственно (рис. 5в, 5г). Видно, что для Ti-содержащих F-DRX значения  $D_{\text{Li}^+}$  на порядок выше, чем для Nb-содержащих F-DRX, что, вероятно, обусловлено более сильными необратимыми изменениями в решетке Nb-содержащих образцов после извлечения лития, как например, уплотнение решетки с поверхности в случае миграции ионов ТМ [6]. Наблюдаемая разница в значениях  $D_{\text{Li}^+}$  для Nb- и Ti-содержащих F-DRX согласуется с результатами ЭПР спектроскопии, согласно которым кластеризация ионов марганца более выражена для Nb-содержащих образцов, что отрицательно влияет на макродиффузию ионов лития. Кроме того, релаксационные пики на кривых GITT более интенсивны для образца LTMOF5, что свидетельствует о более медленной кинетике

процесса интеркаляции ионов лития по сравнению с остальными образцами. Причиной может быть низкая степень замещения кислорода на фтор в этом образце или недостаточное количество диамагнитных кластеров для образования непрерывной перколяционной сети.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза получены образцы оксифторидов  $\text{Li}_{1-x}(\text{MeMn}^{3+})_x\text{O}_{2-y}\text{F}_y$  (где  $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ) с  $0.2 \leq x \leq 0.288$  и  $0.05 \leq y \leq 0.15$  с разупорядоченной структурой каменной соли, содержащие ионы  $\text{Mn}^{3+}$  в качестве электрохимически активного катиона и высокозарядные ионы  $3d^0 \text{ Ti}^{4+}$  или  $4d^0 \text{ Nb}^{5+}$ , стабилизирующие кристаллическую структуру. Механическая активация оксифторидов с углеродом позволяет снизить размер частиц до субмикронного уровня и приводит к образованию электропроводящих композитов. Показано, что электрохимически активной парой в Ti-содержащих оксифторидах является, преимущественно, пара  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Напротив, для Nb-содержащих оксифторидов реализуется работа двух пар:  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  при 3.3–3.4 В и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  при 4.1–4.3 В. Показано, что как для Ti-, так и для Nb-содержащих образцов с ростом содержания  $\text{F}^-$  степень необратимого анионного окисления кислорода уменьшается. Высказано предположение, что кинетика диффузионных процессов в Ti-содержащих оксифторидах определяется количеством в них диамагнитных кластеров лития, число которых возрастает с увеличением содержания фтора, в то время как в Nb-содержащих оксифторидах значительный рост числа парамагнитных кластеров  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  затрудняет диффузию ионов  $\text{Li}^+$ .

Установлено, что наименьшее падение емкости при циклировании наблюдается для Ti-содержащих F-DRX с  $y = 0.10$  и  $x = 0.2$  и для Nb-содержащих F-DRX с  $y = 0.15$  и  $x = 0.266$ . Для оптимизации электрохимических свойств Ti-содержащих F-DRX требуется увеличить количество диамагнитных кластеров лития путем введения его избытка ( $x > 0.2$ ). Для Nb-содержащих F-DRX существует необходимость в уменьшении количества парамагнитных кластеров марганца, препятствующих диффузии лития, путем варьирования условий синтеза.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20064.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee, J., Urban, A., Li, X., Dong, S., Hautier, G., and Ceder, G., Unlocking the potential of cation disordered oxides for rechargeable lithium batteries, *Science*, 2014, vol. 343, p. 519.
- Yabuuchi, N., Material design concept of lithium-excess electrode materials with rocksalt-related structures for rechargeable non-aqueous batteries, *Chem. Rec.*, 2019, vol. 19, p. 690.
- Chen, D., Wu, J., Papp, J. K., McCloskey, B., and Chen, G., Role of redox-inactive transition-metals in the behavior of cation-disordered rocksalt cathodes, *Small*, 2020, vol. 16, p. 173.
- Kosova, N.V., Mishchenko, K.V., Podgornova, O.A., Semykina, D.O., and Shindrov, A.A., High-energy density electrode materials with disordered rock-salt structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58(7), p. 567.
- Ji, H., Urban, A., Kitchaev, D.A., Kwon, D.H., Artrith, N., Ophus, C., Huang, W.H., Cai, Z., Shi, T., Kim, J.C., Kim, H., and Ceder, G., Hidden structural and chemical order controls lithium transport in cation-disordered oxides for rechargeable batteries, *Nat. Commun.*, 2019, vol. 10, p. 592.
- Li, L., Lun, Zh., Chen, D., Yue, Y., Tong, W., Chen, G., Ceder, G., and Wang, C., Fluorination-enhanced surface stability of cation disordered rocksalt cathodes for Li-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, no. 2101888.
- Croguennec, L., Bains, J., Ménétrier, M., Flambard, A., Bekaert, E., Jordy, C., Biensan, P., and Delmas, C., Synthesis of “ $\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.9}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ ” materials by different routes: is there fluorine substitution for oxygen? *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A349.
- Lun, Z., Ouyang, B., Kitchaev, D., Clément, R., Papp, J., Balasubramanian, M., Tian, Y., Lei, T., Shi, T., McCloskey, B., Lee, J., and Ceder, G., Improved cycling performance of Li-excess cation-disordered cathode materials upon fluorine substitution, *Adv. Energy Mater.*, 2019, vol. 9, p. 1802959.
- Ahn, J., Chen, D., and Chen, G., A fluorination method for improving cation-disordered rocksalt cathode performance, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, No. 2001671.
- Crafton, M., Yue, Y., Huang, T., Tong, W., and McCloskey, B.D., Anion reactivity in cation-disordered rocksalt cathode materials: the influence of fluorine substitution, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, no. 2001500.
- Lun, Z., Ouyang, B., Kwon, D.H., Ha, Y., Foley, E.E., Huang, T.Y., Cai, Z., Kim, H., Balasubramanian, M., Sun, Y., Huang, J., Tian, Y., Kim, H., McCloskey, B.D., Yang, W., Clément, R.J., Ji, H., and Ceder, G., Cation-disordered rocksalt-type high-entropy cathodes for Li-ion batteries, *Nat. Mater.*, 2021, vol. 20, p. 214.
- Zhou, K., Zheng, S., Ren, F., Wu, J., Liu, H., Luo, M., Liu, X., Xiang, Y., Zhang, C., Yang, W., He, L., and Yang, Y., Fluorination effect for stabilizing cationic and anionic redox activities in cation-disordered cathode materials, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 32, p. 234.
- Lee, J., Kitchaev, D.A., Kwon, D.H., Lee, C.W., Papp, J.K., Liu, Y.S., Lun, Z., Clément, R.J., Shi, T., McCloskey, B.D., Guo, J., Balasubramanian, M., and Ceder, G., Reversible  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  double redox in lithium-excess cathode materials, *Nat. Mater.*, 2018, vol. 556, p. 185.
- Ouyang, B., Artrith, N., Lun, Z., Jadidi, Z., Kitchaev, D.A., Ji, H., Urban, A., and Ceder, G., Effect of fluorination on lithium transport and short-range order in disordered-rocksalt-type lithium-ion battery cathodes, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, no. 1903240.
- Lun, Z., Ouyang, B., Cai, Z., Clément, R.J., Kwon, D.H., Huang, J., Papp, J.K., Balasubramanian, M., Tian, Y., McCloskey, B.D., Ji, H., Kim, H., Kitchaev, D.A., and Ceder, G., Design principles for high-capacity Mn-based cation-disordered rocksalt cathodes, *Chem.*, 2020, vol. 6, p. 153.
- Semykina, D.O., Morkhova, Ye.A., Kabanov, A.A., Mishchenko, K.V., Slobodyuk, A.B., Kirsanova, M.A., Podgornova, O.A., Shindrov, A.A., Okhotnikov, K.S., and Kosova, N.V., Effect of transition metal cations on the local structure and lithium transport in disordered rock-salt oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, vol. 24, p. 5823.
- Mishchenko, K.V., Kirsanova, M.A., Slobodyuk, A.B., Krinitsyna, A.A., and Kosova, N.V., Effect of cooling rate on the structure and electrochemical properties of Mn-based oxyfluorides with cation-disordered rock-salt structure, *Chim. Techno Acta*, 2022, vol. 9(3), no. 20229310.
- Stoyanova, R., Gorova, M., and Zhecheva, E., EPR of  $\text{Mn}^{4+}$  in spinels  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$  with  $0 \leq x \leq 0.1$ , *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, vol. 61(4), p. 609.
- Julien, C., Gendron, F., Ziolkiewicz, S., and Nazri, G.A., Electrical and ESR studies of lithium manganese oxide spinels, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 1998, vol. 548, p.187.
- Geng, F., Hu, B., Li, C., Zhao, C., Lafon, O., Trébosch, J., Amoureux, J.P., Shen, M., and Hu, B., Anionic redox reactions and structural degradation in a cation-disordered rock-salt  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  cathode material revealed by solid-state NMR and EPR, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8(32), p. 16515.
- Chen, D., Ahn, J., and Chen, G., An overview of cation-disordered lithium excess rocksalt cathode, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 1358.
- Clément, R.J., Lun, Z., and Ceder, G., Cation-disordered rocksalt transition metal oxides and oxyfluorides for high energy lithium-ion cathodes, *Energy Environ. Sci.*, 2020, vol. 13, p. 345.
- Weppner, W. and Huggins, R.A., Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, p. 1569.
- Wang, R., Huang, B., Qu, Z., Gong, Y., He, B., and Wang, H., Research on the kinetic properties of the cation disordered rock-salt Li-excess  $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  material, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 339, No. 114999.

УДК 544.65

## ПРЕДПОСЫЛКИ К СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПЛАНАРНОГО ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА RGO–PPD–SiW ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОНИАЗИДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ<sup>1</sup>

© 2023 г. Е. Ю. Писаревская<sup>a, \*</sup>, А. Л. Ключев<sup>a</sup>, О. Н. Ефимов<sup>b</sup>, А. В. Шапагин<sup>a</sup>, В. Н. Андреев<sup>a</sup>

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

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

\*e-mail: elena\_pisarevska@bk.ru

Поступила в редакцию 09.07.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Изучался новый редокс-активный композиционный материал на основе восстановленного оксида графена (RGO), поли-о-фенилендиамина (PPD) и кремневольфрамовой кислоты (SiW). Методом СЭМ показано резкое снижение содержания атомов кислорода в композите по сравнению с чистым оксидом графена (GO), что связано с его восстановлением до RGO в процессе синтеза RGO–PPD–SiW. Сочетание проводимости RGO и редокс-катализа за счет электроактивных компонентов (PPD и SiW) делают возможным создание различных датчиков при нанесении RGO–PPD–SiW на планарные электроды (SPCE). В настоящей работе изучалась возможность создания датчика на содержание противотуберкулезного антибиотика изониазида (гидразида изоникотиновой кислоты  $C_6H_7N_3O$  – ГИНК). Методом ЦВА показано, что зависимость тока окисления изониазида от его концентрации представляет собой линейную зависимость. Электрокаталитический характер поведения композита при окислении изониазида также доказан методом импедансной спектроскопии.

**Ключевые слова:** восстановленный оксид графена, поли-о-фенилендиамин, электрокатализ, кремневольфрамовая кислота, изониазид

DOI: 10.31857/S0424857023030106, EDN: HWZDME

### ВВЕДЕНИЕ

Созданию электрохимических датчиков посвящены десятки миллионов работ, достаточно только ввести в поисковую строку в Интернете словосочетание “electrochemical sensors”, чтобы убедиться в этом. Среди всех датчиков именно электрохимические составляют больше половины. Электрохимические датчики применяются в самых разных областях, например в сфере охраны природы, в промышленности, в медицине [1, 2]. В 2019 г. было опубликовано более 500 обзорных статей по электрохимическим сенсорам. Высокое разнообразие подобных устройств обусловлено неограниченной вариативностью многокомпонентных наноматериалов различной формы, размера, химического состава и поверхностных функциональных групп [2]. Среди наноматериалов,

используемых в электрохимических датчиках, огромную роль играют композиты на основе оксида графена. Подобные датчики изготавливают с использованием различных модифицирующих наночастиц, которые эффективно удерживаются на поверхности или в объеме электрода. В качестве таких частиц используют широкий спектр как неорганических, так и органических материалов. Среди наиболее распространенных можно назвать оксиды и комплексы металлов, наночастицы металлов, редокс-активные полимеры [3, 4]. Часто подобные датчики используются для обнаружения и определения различных электроактивных частиц в образцах. В отличие от нанотрубок, графен и GO являются нетоксичным материалом, что существенно увеличивает его применимость, особенно в медицине.

Среди задач, которые приходится решать с помощью электрохимических сенсоров, одной из значимых является определение наличия и содер-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

жания различных препаратов в биологических жидкостях человека. Такая необходимость возникает, например, для определения правильной дозировки, мониторинга усвоения препарата, распределения его в организме и т.д. Одним из таких лекарственных средств, для которого разработка методов анализа до сих пор актуальна, является противотуберкулезный препарат изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты  $C_6H_7N_3O$  — ГИНК). Поскольку связанные с его применением побочные эффекты могут быть весьма чувствительными для здоровья, требуется тщательный контроль концентрации лекарственного средства в организме человека. Несмотря на наличие разнообразных сенсоров для этого препарата, изучение новых возможностей не прекращается, так как в каждом случае есть свои плюсы и минусы. Электрохимические методы определения изониазида имеют ряд преимуществ благодаря своей простоте, скорости, стоимости, компактности приборов: большинство работ построено на электрохимическом окислении [5–8], либо восстановлении [9, 10] ГИНК. Однако, окисление изониазида на многих подложках, в частности на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), происходит при значительном перенапряжении (порядка 900 мВ), что приводит к снижению чувствительности и селективности. Поэтому для преодоления этой проблемы учеными разрабатываются новые материалы, среди которых видное место занимают наноматериалы на основе GO [11, 12]. С одной стороны, снижение содержания кислородных групп (т.е., восстановление GO) значительно способствует электрохимическому окислению изониазида, с другой — кислородные функциональные группы GO и карбоксамидные функциональные группы изониазида проявляют силы отталкивания, что снижает энергию адсорбции [11]. Поэтому важными задачами являются как можно более полное восстановление GO и модифицирование GO различными частицами, способствующими адсорбции изониазида или каталитически влияющими на его окисление.

На начальном этапе изучается поведение изониазида на новых электродных материалах в буферных растворах или в физрастворе, как в среде, приближенной к биологической среде.

Ранее нами были получены новые композиты на основе RGO и PPD [13–15] и RGO–PPD–SiW, причём было установлено, что в процессе взаимодействия GO и о-фенилендиамина (OPD) происходит восстановление GO и окисление OPD, инициирующее его полимеризацию, а в процессе последующего электрохимического воздействия она продолжается с образованием композита RGO–PPD. Аналогичный процесс происходит и в присутствии различных гетерополиокислот

(ГПК), при этом GO также восстанавливается, а анион ГПК встраивается в композит в качестве противоиона к PPD, также являясь дополнительной редокс-частицей. Примечательно, что некоторые из подобных композитов, например RGO–PPD–SiW и RGO–PPD–PW (P-фосфор), проявляют электроактивность как в кислой среде, так и в физрастворе. Нами также было показано, что для RGO–PPD–SiW введение в физраствор местного анестетика амидного ряда (лидокаин, наропин или хирокаин) приводит к моментальному изменению вида ЦВА [16].

Если придерживаться концепции о том, что наличие кислородных групп мешает адсорбции изониазида на GO [11], то введение азотсодержащего полимера PPD при одновременном восстановлении GO возможно увеличит адсорбцию изониазида за счет неподеленной электронной пары при азоте. Как известно, гетерополиокислоты используются в электрокатализе [17–19], поэтому ожидалось, что наличие гетерополианиона должно добавить каталитической активности композиту и снизить перенапряжение окисления изониазида.

Использование планарных электродов для создания электрохимических датчиков, в частности для определения изониазида, имеет широкое распространение. Такие электроды, как правило, представляют собой напечатанные трехэлектродные электрохимические ячейки, что также делает их применимыми в исследовательских целях [9, 20, 21]

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приборы и материалы.** Электрохимические измерения проводились на планарных электродах SPCE (Screen-printed carbon electrode), представляющих собой плоские трехэлектродные ячейки с рабочим и вспомогательным электродами из СУ и электродом сравнения Ag/AgCl. Измерения проводились в капле раствора (примерно 30–50 мкл) на поверхности электрода.

Для получения покрытия из GO на SPCE, водную дисперсию GO (5 г/л)<sup>2</sup>, разбавленную в соотношении 1 : 3, в течение 30 мин подвергали обработке в ультразвуковой ванне УЗВ-1/100-ТН (выходная мощность генератора 75 Вт), а потом наносили на подложку микропипеткой и высушивали на воздухе.

Мономер о-фенилендиамина (OPD), как и SiW производства фирмы Aldrich, использовали в неизменном виде.

<sup>2</sup> www.graphenox-ru.com.

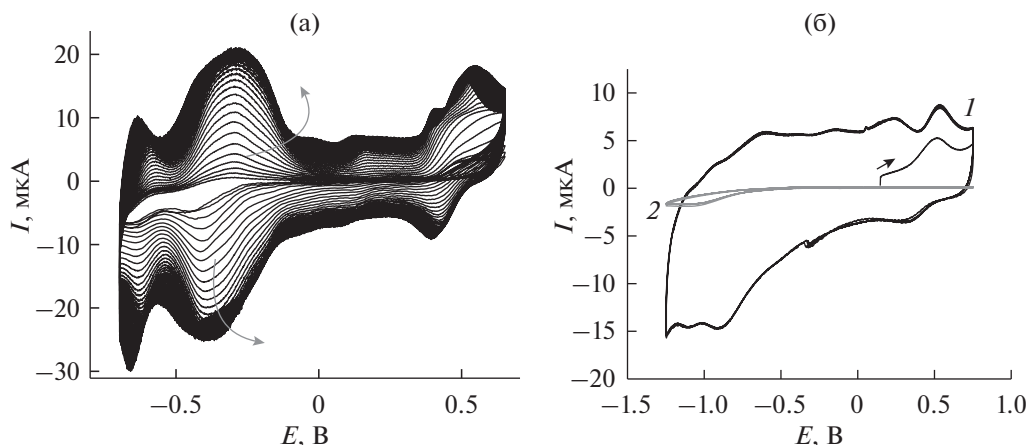
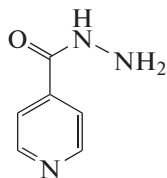


Рис. 1. Синтез композита RGO–PPD–SiW в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на SPCE (а), ЦВА композита (1) и чистого SPCE (2) в физрастворе (б).

Для получения композита RGO–PPD–SiW, на SPCE–GO наносили 50 мкл раствора  $10^{-2}$  М OPD +  $10^{-3}$  М SiW в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в режиме ЦВА проводили электрохимическое соосаждение PPD–SiW (50 циклов ЦВА в диапазоне от 650 до  $-700$  мВ в  $10^{-3}$  М). После промывки электрода в деионизированной воде проводили изучение поведения изониазида в физрастворе.

В качестве растворителя для изониазида использовали физиологический раствор для инъекций (0.9%), производитель – Публичное акционерное общество “Биосинтез”, г. Пенза, ул. 4, <https://www.biosintez.com/>.

Изониазид – белые таблетки 0.3 г производства ОАО “Биосинтез”, Россия. От таблетки откалывали кусок, взвешивали и растворяли в физрастворе.



Электрохимические исследования проводили на потенциостатах-гальваностатах IPC-compact.

Спектры импеданса снимали с помощью потенциостата/гальваностата Р-45Х с модулем анализатора частотного отклика FRA-24М<sup>3</sup>. Импедансные измерения проводили в потенциостатическом режиме при потенциалах  $+0.4$  и  $-0.7$  В, в диапазоне  $0.1$  МГц– $0.1$  Гц, амплитуда возмущающего сигнала  $10$  мВ.

<sup>3</sup> Производитель – “Electrochemical Instruments”, г. Черноголовка Московской области. <http://potentiostat.ru>.

Исследование морфологии поверхности и элементного состава образцов SPCE–RGO–PPD–SiW и SPCE–GO проводили на электронном сканирующем микроскопе с рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализатором Jeol JSM 6060A (Япония) при ускоряющем напряжении  $15$  кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез композита RGO–PPD–SiW

**Получение SPCE–RGO–PPD–SiW и электроокисление изониазида в физрастворе.** На рис. 1а приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) соосаждения PPD и SiW на SPCE–GO в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Видно, что для композита характерно наличие нескольких редокс-переходов в кислой среде. На рис. 1б представлена ЦВА полученного композита (1) и фоновая кривая (2) в физрастворе. Видно, что в физрастворе изониазид сохраняет редоксактивность, хотя пиков на ЦВА меньше и часть из них менее выражена.

На рис. 2 представлены ЦВА SPCE–RGO–PPD–SiW в растворах изониазида различных концентраций (от  $0.25$  до  $2.5$  мМ) в физрастворе. Из ЦВА заметно увеличение токов окисления с ростом концентрации. На врезке показана ЦВА на чистом SPCE для концентрации изониазида  $1.68$  мМ. Видно, что в случае использования модифицированного электрода токи окисления изониазида существенно выше.

Были получены зависимости тока от концентрации изониазида для трех различных значений потенциалов (рис. 3). Все три зависимости хорошо аппроксимируют прямыми линиями.

Ниже представлена предполагаемая схема окисления изониазида на композиционном электроде, играющего роль медиаторного катализатора:

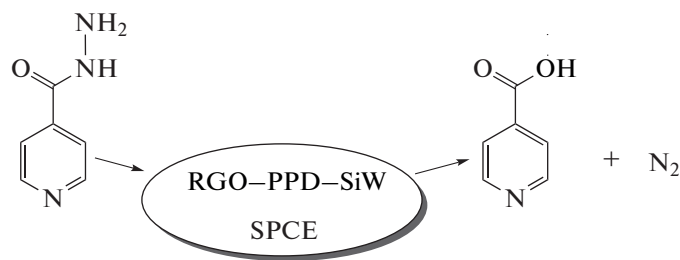


Схема 1.

**Изучение морфологии поверхности и элементного состава.** На рис. 4 показаны SEM-изображения поверхностей модифицированных электродов — SPCE-GO (а) и SPCE-RGO-PPD-SiW (б). Сравнение их поверхностей свидетельствует о том, что пластинчатая морфология, характерная для GO [22], после модифицирования PPD-SiW преобразуется в более мелкие структуры, что, возможно, связано с образованием на поверхностях пластин GO тонких оболочек из PPD-SiW.

При сопоставлении элементного состава для чистого GO и RGO-PPD-SiW можно обнаружить резкое снижение содержания атомов кислорода по отношению к количеству углерода (C : O, ат. %): 76.94 : 21.71 для GO и 87.82 : 8.96 для RGO-PPD-SiW. Это связано с восстановлением GO как при его контакте с раствором OPD, так и при циклировании потенциала в процессе синтеза. Как и следовало ожидать, в образце (б) обнаружено присутствие вольфрама и кремния. Следы кремния в образце (а) с чистым GO связано с его

незначительным вымыванием из стеклянной лабораторной посуды.

**Изучение окисления изониазида на SPCE-RGO-PPD-SiW методом электрохимического импеданса.** Поскольку кинетические свойства композита (скорость переноса заряда между межфазной границей пленка/электролит, проводимость пленки) могут маскироваться на ЦВА процессами массопереноса в растворе, то для уточнения механизма электрокатализа нами была применена спектроскопия электрохимического импеданса. Этот метод довольно чувствителен, позволяет изучать сложные электрохимические системы, внося в них при этом минимальные искажения.

Судя по рис. 2, на ЦВА можно выделить анодную область потенциалов между +0.25 и +0.75 В, в которой проявляется влияние концентрации изониазида: с ростом концентрации наблюдается рост анодного тока окисления. Напротив, в катодной области потенциалов от -1.25 до +0.25 В разница практически не заметна. Поскольку часть исследователей указывают [9, 10] на возможность вольтамперометрического титрования в области восстановления изониазида, представляло интерес сравнить спектры импеданса в обе-

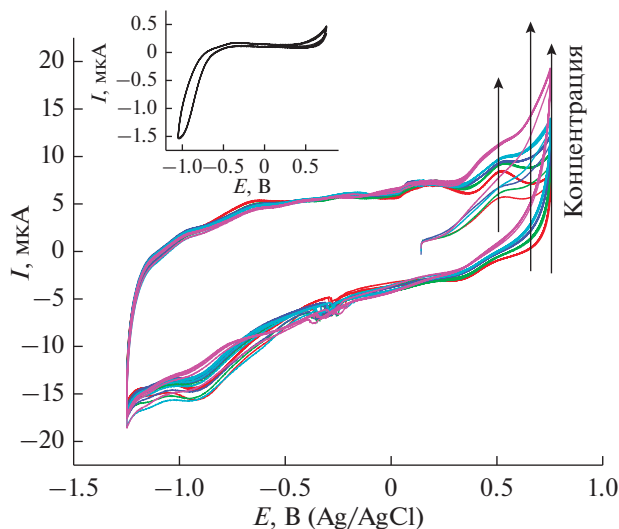


Рис. 2. ЦВА SPCE-RGO-PPD-SiW в физрастворе + изониазид (от 0.25 до 2.5 мМ) в физрастворе. На врезке — ЦВА на чистом SPCE для 1.68 мМ раствора изониазида в физрастворе.

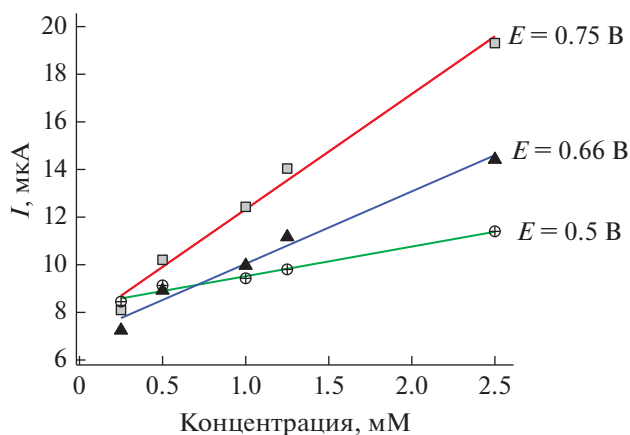


Рис. 3. Зависимости  $I$  от концентрации изониазида для трех различных значений потенциалов.

(a)

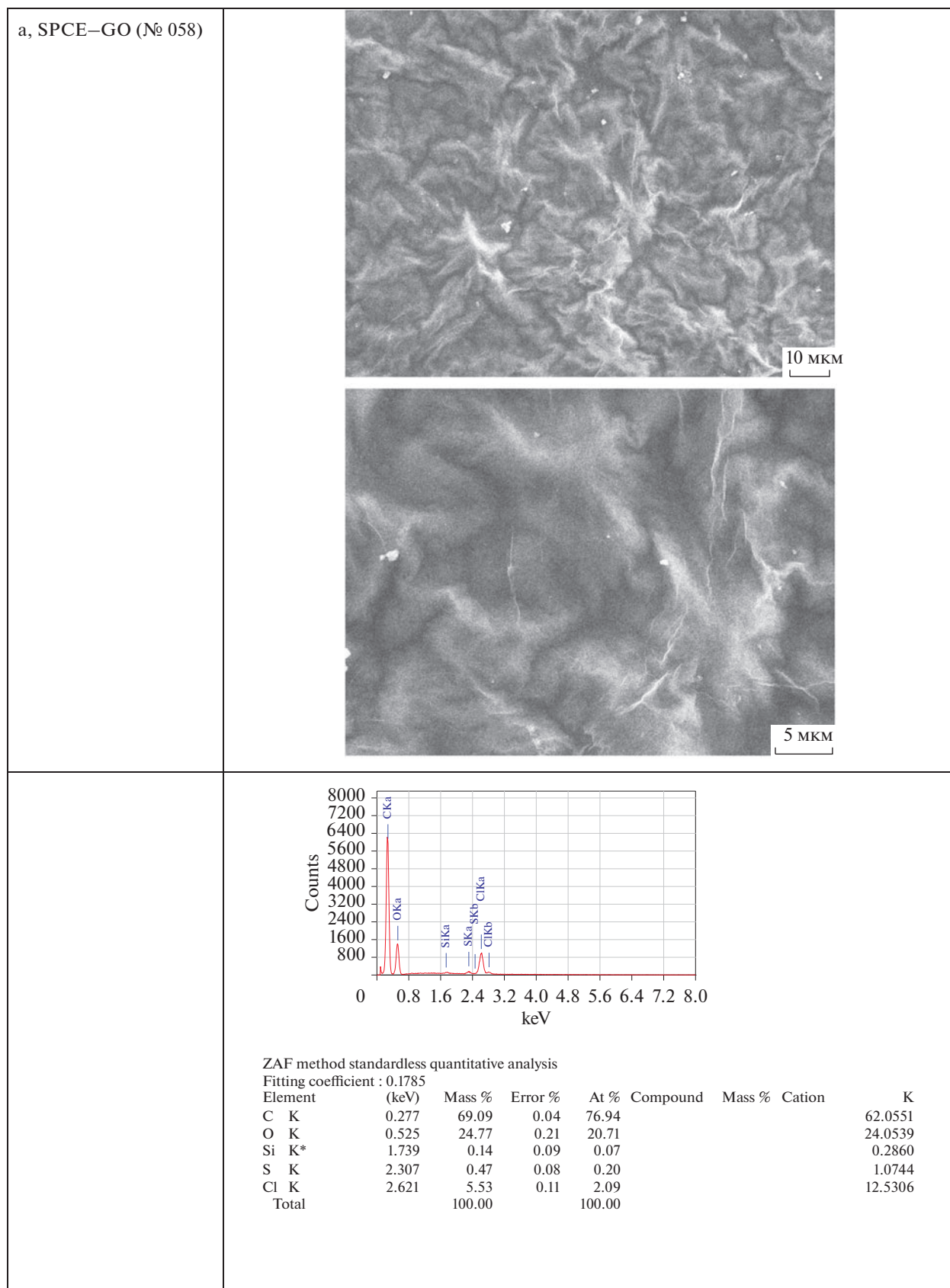


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхностей GO (a) и RGO–PPD–SiW (б).

(б)

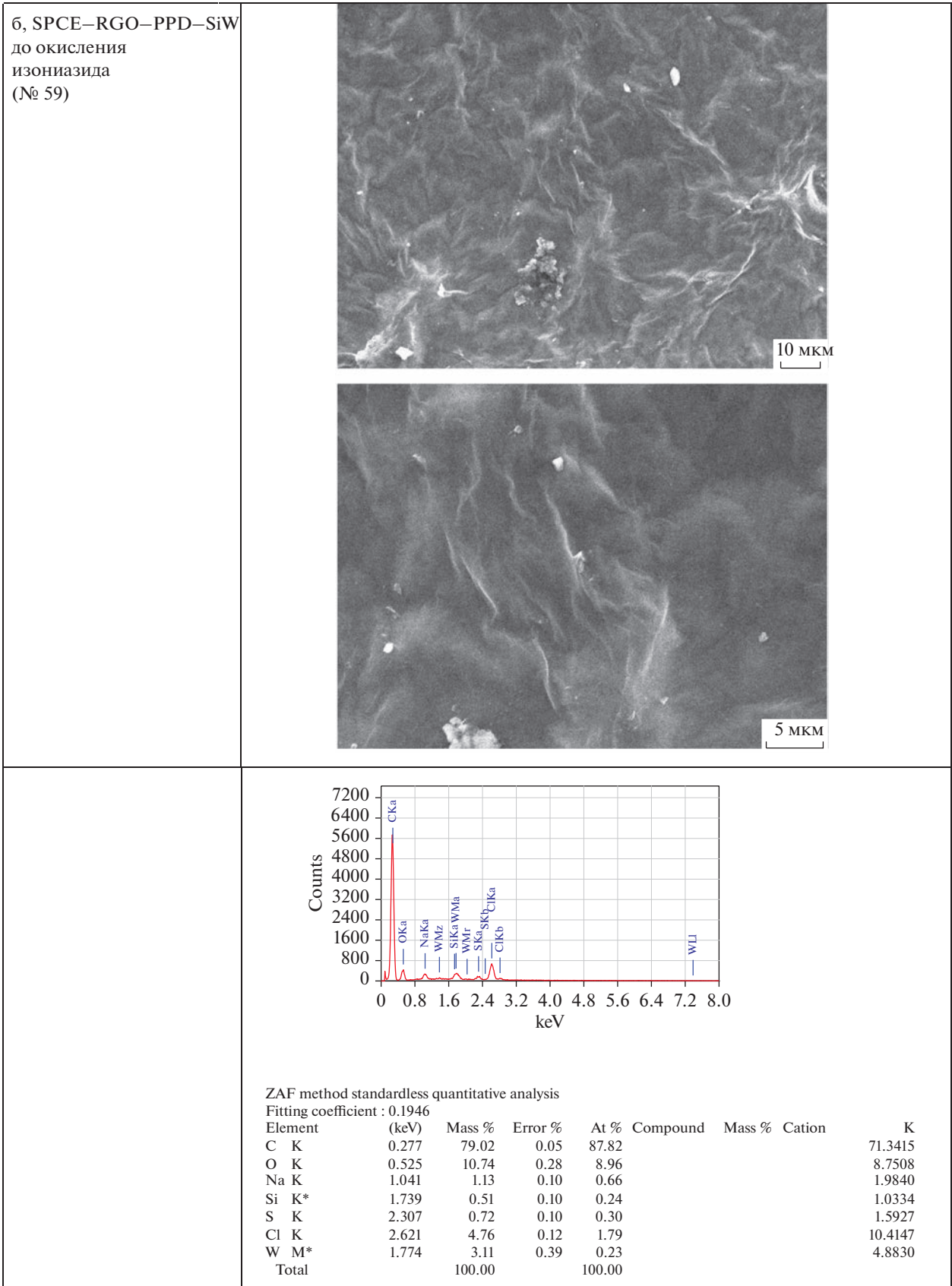
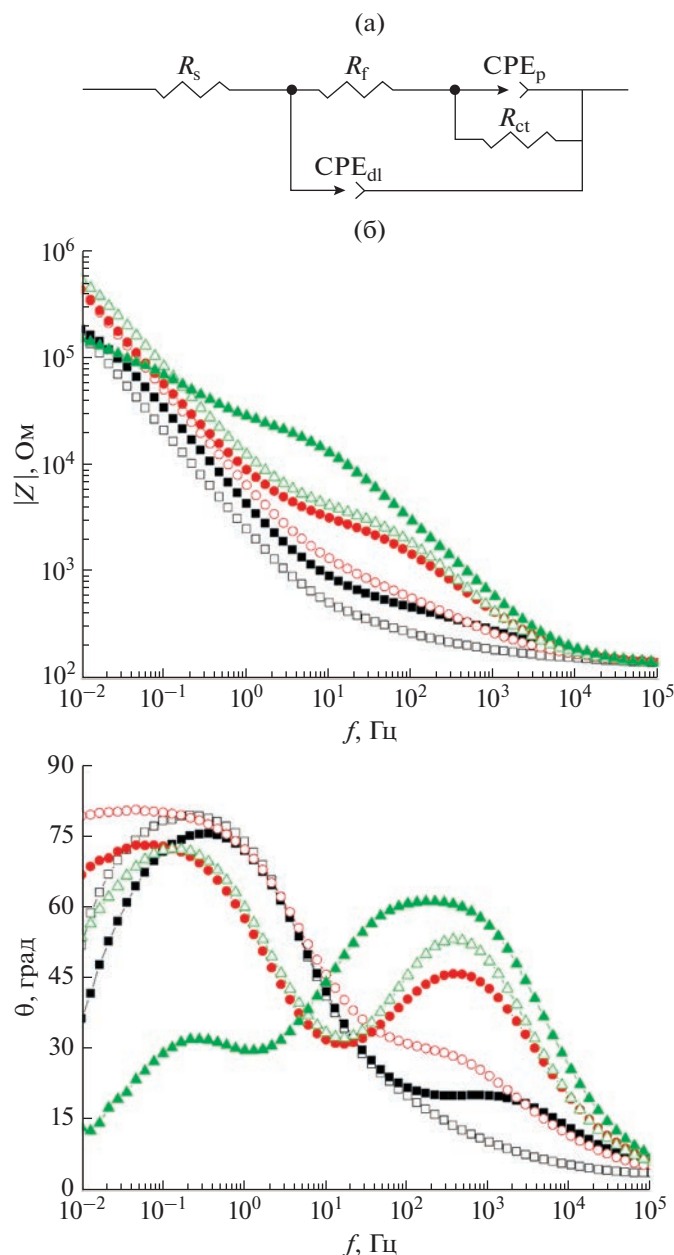


Рис. 4. Окончание.



**Рис. 5.** Эквивалентная схема (а) и диаграммы Бode (б) для SPCE–RGO–PPD–SiW в чистом физрастворе (Blank, пустые) и в присутствии изониазида (Sample, заштрихованы) при потенциалах  $-0.4$  В (квадраты),  $+0.1$  В (круги) и  $+0.7$  В (треугольники).

их областях. Для этого в потенциостатическом режиме были сняты импедансные спектры при значениях потенциала  $-0.4$  В – катодная область и  $+0.7$  В – анодная, а также выбрали одну промежуточную точку  $+0.1$  В.

Полученные спектры представлены на диаграммах Бode на рис. 5. Судя по ним, в низкочастотной области при потенциале  $-0.4$  В практически нет разницы между чистым физраствором и физраствором с изониазидом, тогда как в высокочастотной области наблюдаются незначительные

различия, особенно на фазовой диаграмме. При потенциале  $+0.7$  В, наоборот, наблюдаются значительные различия в низкочастотной области и незначительные изменения в области высоких частот.

Предложенная нами эквивалентная схема (рис. 5а) была выбрана на основании наличия двух релаксационных времен, соответствующих двум максимумам на фазовой диаграмме Бode (рис. 5б), что также подтвердилось в наших предыдущих исследованиях [15, 23].

**Таблица 1.** Blank – без изониазида; Sample – в присутствии изониазида

| $E, \text{В}$ | Электролит | $R_s, \Omega$ | $R_f \times 10^{-2}, \Omega$ | $\text{CPE}_p \cdot T \times 10^5, S \times s^P$ | $\text{CPE}_p \cdot P$ | $R_{ct} \times 10^{-5}, \Omega$ | $\text{CPE}_{dl} \cdot T \times 10^6, S \times s^P$ | $\text{CPE}_{dl} \cdot P$ |
|---------------|------------|---------------|------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|
| –0.4          | Blank      | 160           | 2.7                          | 4.9                                              | 0.95                   | 3.5                             | 17.8                                                | 0.84                      |
|               | Sample     | 148           | 4.6                          | 3.2                                              | 0.91                   | 3.1                             | 8.8                                                 | 0.72                      |
| 0.1           | Blank      | 157           | 8.5                          | 1.9                                              | 0.92                   | $\infty$                        | 8.0                                                 | 0.76                      |
|               | Sample     | 141           | 41.2                         | 1.8                                              | 0.90                   | 29.9                            | 5.9                                                 | 0.70                      |
| 0.7           | Blank      | 140           | 49.8                         | 1.3                                              | 0.89                   | 12.5                            | 3.2                                                 | 0.77                      |
|               | Sample     | 139           | 289.1                        | 1.8                                              | 0.74                   | 1.2                             | 2.2                                                 | 0.77                      |

Высокочастотное сопротивление  $R_s$  включает в себя сопротивление проводников, контактов и электролита.

Высокочастотное релаксационное время моделирует пленку композиционного материала ( $R_f$  – сопротивление пленки,  $\text{CPE}_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя на межфазной границе пленка/раствор, из-за неоднородности поверхности используется элемент постоянной фазы Constant Phase Element).

Низкочастотное релаксационное время моделирует протекание на поверхности пленки фарадеевской реакции окисления изониазида ( $R_{ct}$  – сопротивлением переноса заряда, и псевдоемкостью  $\text{CPE}_p$ , обусловленной протеканием фарадеевского процесса, также используется элемент постоянной фазы).

Высокочастотное сопротивление  $R_s$  включает в себя сопротивление проводников, контактов и электролита. Были сопоставлены значения  $R_f$  (сопротивление пленки) и  $R_{ct}$  (сопротивление переноса заряда) для чистого физраствора и физраствора с изониазидом при –0.4 и 0.7 В. Показано, что при –0.4 В, где не наблюдается восстановление изониазида, практически нет отличия между случаями чистого физраствора и раствора изониазида. Сопротивление пленки  $R_f$  в присутствии изониазида в 2 раза выше, чем в отсутствие, а сопротивление реакции  $R_{ct}$  не отличается.

При +0.1 В сопротивление композитной пленки в присутствии изониазида возрастает в 5 раз. Сопротивление реакции  $R_{ct}$  в фоновом растворе стремится к бесконечности, что характеризует электрод как идеально поляризуемый.

При  $E = +0.7 \text{ В}$ , т.е. там, где наблюдается рост тока, в случае Sample, фарадеевское сопротивление пленки  $R_f$  почти в 6 раз выше, а сопротивление реакции  $R_{ct}$  на 1 порядок ниже – за счет протекающего тока окисления изониазида. Очевидно, что снижение  $R_{ct}$  может быть связано с электрокаталитическим поведением композита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была изучена возможность создания датчика на основе нового композита RGO–PPD–SiW, нанесенного на планарный электрод, для определения содержания противотуберкулезного препарата изониазида. В качестве начального этапа проводили его электрохимическое окисление на SPCE–RGO–PPD–SiW в физрастворе. С помощью СЭМ изучали поверхностную морфологию и элементный состав композита. При сопоставлении элементного состава пленок GO и RGO–PPD–SiW, нанесенных на планарный электрод, подтверждено значительное снижение содержания кислорода, т.е. восстановление GO до RGO в процессе синтеза композита. Показано, что при трех произвольно выбранных потенциалах в области окисления изониазида зависимость тока от концентрации представляет собой линейную зависимость. Методом электрохимического импеданса подтверждены каталитические свойства композита при электроокислении изониазида.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственных программ ИПХЭ РАН и ИПХФ РАН (номера государственной регистрации AAAA-A19-119041890032-6 и AAAA-A19-119071190044-3).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simões, F.R. and Xavier, M.G., Electrochemical Sensors, In: *Nanoscience and its Applications*, 2017, ISBN 978-0-323-49780-0.
2. Bobacka, J., Electrochemical sensors for real-world applications, *J.Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 2039.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04700-4>
3. Murthy, H.C.A., Kelele, K.G., Ravikumar, C.R., Nagaswarupa, H.P., Tadesse, A., and Desalegn, T.,

- Graphene-supported nanomaterials as electrochemical sensors: A mini review, *Results in Chem.*, 2021, vol. 3, p. 100131.  
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100131>
4. Roy, S., Soin, N., Bajpai, R., Misra, D.S., McLaughlin, J.A., and Roy, S.S., Graphene oxide for electrochemical sensing applications, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 14725.  
<https://doi.org/10.1039/C1JM12028J>
  5. Shiri, S., Pajouheshpoor, N., Khoshshafar, H., Amidi, S., and Bagheri, H., An electrochemical sensor for the simultaneous determination of rifampicin and isoniazid using a C-dots@CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite modified carbon paste electrode, *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, p. 15564.  
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03029K>
  6. Tajik, S., Dourandish, Z., Nejad, F.G., Afshar, A.A., and Beitollahi, H., Voltammetric Determination of Isoniazid in the Presence of Acetaminophen Utilizing MoS<sub>2</sub>-Nanosheet-Modified Screen-Printed Electrode, *Micromachines*, 2022, vol. 13, p. 369.  
<https://doi.org/10.3390/mi13030369>
  7. Zargar, B., Ghanavatzadeh, Z., and Hatamie, A., Electrochemical Study and Sensing of Isoniazid in Pharmaceutical with Modified Carbon Paste Electrode with Nanoceria Particles as an Effective Catalytic Amplifier, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2019, vol. 11, p. 727.
  8. Botelho, C.N., Pavão, D.P., Damos, F.S., and Luz Rde C., Photoelectrochemical Sensor for Isoniazid: Application in Drugs Used in the Treatment of Tuberculosis, *Electroanalysis*, 2021, vol. 33, p. 1936.  
<https://doi.org/10.1002/elan.202100023>
  9. Bergamini, M.F., Santos, D.P., and Zanoni, M.V.B., Determination of isoniazid in human urine using screen-printed carbon electrode modified with poly-L-histidine, *Bioelectrochemistry*, 2010, vol. 77, p. 133.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.07.010>
  10. Si, X., Jiang, L., Wang X., et al., Determination of Isoniazid on Cysteic acid/Graphene Modified Glassy Carbon Electrode, *Anal. Methods*, 2015, vol. 7, p. 793.  
<https://doi.org/10.1039/C4AY02013H>
  11. Qian, L., Thirupathi, A.R., Zalm, J., and Chen, A., Graphene Oxide-Based Nanomaterials for the Electrochemical Sensing of Isoniazid, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4, p. 3696.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00178>
  12. Lima, K.C.M.S., Santos, A.C.F., Fernandes, R.N., Damos, F.S., and Luz, R. de C.S., Development of a novel sensor for isoniazid based on 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone and graphene: Application in drug samples utilized in the treatment of tuberculosis, *Microchem. J.*, 2016, vol. 128, p. 226.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.024>
  13. Pisarevskaya, E.Yu. and Efimov, O.N., Graphene Oxide as a Basis for Molecular Design, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, p. 468.  
<https://doi.org/10.1134%2FS2070205119030213>
  14. Pisarevskaya, E.Yu., Klyuev, A.L., Averin, A.A., Gorbunov, A.M., and Efimov, O.N., One-pot electrosynthesis and physicochemical properties of multifunctional material based on graphene oxide, poly-o-phenylenediamine, and silicotungstic acid, *J. Solid. State Electrochem.*, 2020, vol. 25, p. 859.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04859-w>
  15. Pisarevskaya, E.Yu., Klyuev, A.L., and Efimov, O.N., Comparison of electrochemical behavior of composites based on graphene oxide, poly-o-phenylenediamine, and heteropolyacids, *Polym. Adv. Technol.*, 2022, vol. 34, p. 1137.  
<https://doi.org/10.1002/pat.5587>
  16. Pisarevskaya, E.Yu., Kolesnichenko, I.I., Averin, A.A., Gorbunov, A.M., and Efimov, O.N., A novel multifunctional composite based on reduced graphene oxide, poly-o-phenylenediamine and silicotungstic acid, *Synth. Metals*, 2020, vol. 270, p. 116596.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116596>
  17. Lv, Ye., Kong, A., Zhang, H., Yang, W., Chen, Y., Liu, M., Fu, Y., Zhang, J., and Li, W., Electrocatalytic oxidation of toluene into benzaldehyde based on molecular oxygen activation over oxygen vacancy of heteropoly acid, *Appl. Surface Sci.*, 2022, vol. 599, p. 153916.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153916>
  18. Zakrzewska, B., Jakubów-Piotrowska, K., Gralec, B., et al, Multifunctional Material Composed of Cesium Salt of Keggin-Type Heteropolytungstate and PtRh/Vulcan Nanoparticles for Electrochemical Oxidation of 2-Propanol in Acidic Medium, *Electrocatalysis*, 2020, vol. 11, p. 454.  
<https://doi.org/10.1007/s12678-020-00606-x>
  19. Yu, S., Zhao, X., Su, G., et al., Synthesis and electrocatalytic performance of a P-Mo-V Keggin heteropolyacid modified Ag@Pt/MWCNTs catalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cell, *Ionics*, 2019, vol. 25, p. 5141.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03090-6>
  20. Oliveira, P.R., Oliveira, M.M., Zarbin, A.J.G., Marcolino-Junior, L.H., and Bergamini, M.F., Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2012, vol. 171–172, p. 795.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.073>
  21. Couto, R.A.S., Lima, J.L.F.C., and Quinaz, M.B., Screen-printed Electrode Based Electrochemical Sensor for the Detection of Isoniazid in Pharmaceutical Formulations and Biological Fluids, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 8738.
  22. Hung, Y.F., Cheng, C., Huang, C.K., et al, Investigation of electrochemical reduction effects on graphene oxide powders for high-performance supercapacitors, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2021, vol. 113, p. 1203.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-020-06578-y>
  23. Писаревская, Е.Ю., Ключев, А.Л., Ефимов, О.Н., Андреев, В.Н. Электрохимическое поведение нового композита на основе восстановленного оксида графена, поли-о-фенилендиамина и кремневольтфрамовой кислоты. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 519. [ Pisarevskaya, E.Yu., Klyuev, A.L., Efimov, O.N., and Andreev, V.N., Electrochemical Behavior of Novel Composite Based on Reduced Graphene Oxide, Poly-o-Phenylenediamine, and Silicotungstic Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 921.  
<https://doi.org/10.1134/s1023193521090044>  
<https://doi.org/10.31857/S0424857021090048>

УДК 546.05+544.6.018.4

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ВВЕДЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ДОБАВОК НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ <sup>1</sup>

© 2023 г. А. А. Шиндров<sup>а, \*</sup>, Н. В. Косова<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия

\*e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

\*\*e-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния механической активации в планетарной мельнице и легкоплавких добавок на проводящие свойства твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) со структурой NASICON. Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса, механическая активация приводит к увеличению общей проводимости материала с  $0.57 \times 10^{-4}$  до  $1.20 \times 10^{-4}$  См см<sup>-1</sup>, в то время как введение легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в количестве 5 мас. % увеличивает проводимость до  $1.53 \times 10^{-4}$  и  $1.50 \times 10^{-4}$  См см<sup>-1</sup> соответственно. Значение электронной проводимости образцов не превышает  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  См см<sup>-1</sup>. Согласно данным температурной зависимости проводимости, для образца LATP с добавкой  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) наблюдается наименьшее значение энергии активации, равное 0.29 эВ.

**Ключевые слова:** твердые электролиты,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , ионная проводимость, механическая активация, легкоплавкие добавки

**DOI:** 10.31857/S042485702303012X, **EDN:** HXIXJX

### ВВЕДЕНИЕ

Жидкие электролиты, традиционно используемые в литий-ионных аккумуляторах, являются токсичными и легко воспламеняемыми [1, 2]. По сравнению с жидкими электролитами, твердые электролиты являются более безопасными; они способны работать как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах [3]. Однако твердые электролиты, как правило, имеют более низкую проводимость, чем жидкие электролиты. Тем не менее, некоторые типы материалов демонстрируют значительную подвижность ионов щелочных металлов. Ожидается, что твердотельные аккумуляторы на основе керамических электролитов, ионная проводимость которых соизмерима с проводимостью жидких электролитов, смогут достигать высокой энергоемкости и удельной мощности. В сравнении с полимерными электролитами, преимуществом керамических электролитов является высокое зна-

чение чисел переноса ионов щелочных металлов (~0.95), а также механическая прочность.

Среди керамических электролитов можно выделить ионные проводники со структурой типа NASICON, ионная проводимость которых приближается к проводимости жидких электролитов.  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) является перспективным твердым электролитом благодаря его высокой ионной проводимости, а также химической и термической стабильности при невысокой стоимости сырья. Несмотря на то, что объемная проводимость равна  $\sim 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup>, значение общей ионной проводимости варьируется в пределах от  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  См см<sup>-1</sup> при комнатной температуре из-за низкой межзеренной проводимости [4–6].

Частичное замещение ионов  $\text{Ti}^{4+}$  на ионы  $\text{M}^{3+}$  меньшего радиуса может привести к получению высокоплотной керамики [7]. Например, введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  приводит к увеличению прочности связи  $\text{Ti}-\text{O}$ , а также к уменьшению длины связи  $\text{Li}-\text{O}$  в структуре, что улучшает ионную проводимость [8]. Среди различных составов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.3$  имеет наибольшую ионную проводимость и является наиболее изу-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

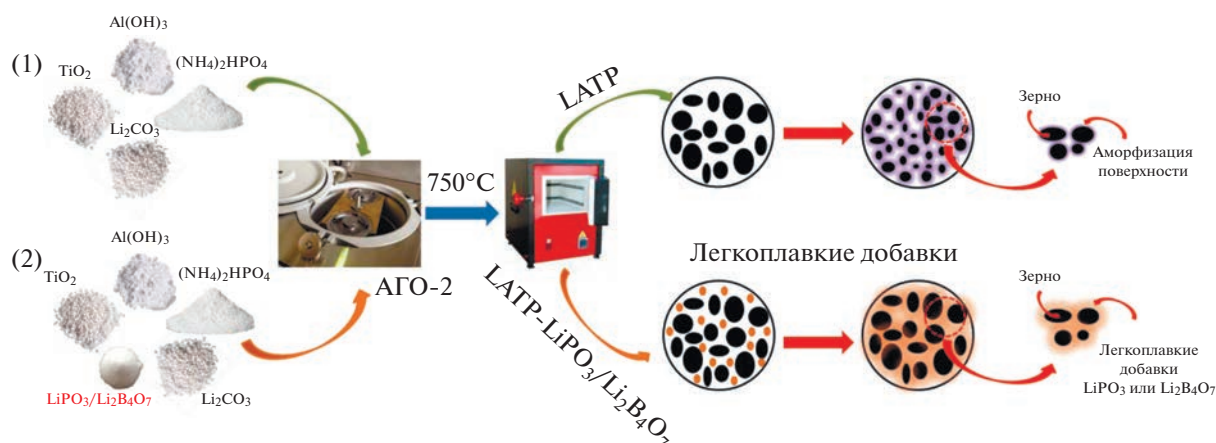


Рис. 1. Схема синтеза LATP с использованием МА и введением легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

чаемым твердым электролитом со структурой типа NASICON [6, 7, 9, 10].

Проводящие свойства LATP сильно зависят от условий синтеза [4]. Традиционный твердофазный синтез LATP приводит к формированию частиц крупных размеров, отличающихся фазовой неоднородностью. Для синтеза LATP используют различные методы, включая жидкофазные [11–15] и высокотемпературные твердофазные методы синтеза, в том числе получение стеклокерамики через расплав реакционной смеси [16–18]. Авторы [7, 19] установили, что объемная проводимость LATP не зависит ни от метода синтеза, ни от условий спекания, а величина общей проводимости (объемной и межзеренной) практически соизмерима с проводимостью границ зерен. Это означает, что скорость миграции ионов щелочных металлов на границах зерен является лимитирующей. Улучшение общей проводимости может также быть достигнуто, например, путем уплотнения структуры в процессе спекания за счет введения легкоплавких добавок (liquid phase sintering) [20], либо с использованием механической активации (МА), приводящей к уменьшению размера и аморфизации поверхности частиц [21].

В данной работе проведено сравнительное исследование двух подходов к увеличению межзеренной проводимости  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ : с использованием механической активации и введением легкоплавких добавок, таких как  $\text{LiPO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 656^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $T_{\text{пл}} = 917^\circ\text{C}$ ). Ожидалось, что механическая обработка будет способствовать аморфизации приповерхностных слоев частиц, а наличие легкоплавкой добавки увеличит контакт между частицами электролита за счет плавления, что позволит снизить межзеренное сопротивление.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) был синтезирован с использованием механически стимулированного твердофазного способа. Смесь реагентов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (избыток 10 мол. %) (Sigma Aldrich, 99.0%),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Sigma Aldrich, reagent grade),  $\text{TiO}_2$  (Sigma Aldrich, 99.8%) и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich, 99.5%) подвергали механической активации (МА) в планетарной мельнице АГО-2 (600 об./мин) в стальных барабанах с шарами из оксида циркония в течение 5 мин в инертной атмосфере. Массовое соотношение порошка к шарам составляло 1 : 40. Отжиг активированных смесей осуществляли в атмосфере воздуха. Сначала МА-смесь нагревали до  $350^\circ\text{C}$  и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч для удаления газов из смеси. Далее дегазированную смесь нагревали до температуры  $750^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 ч. Легкоплавкие добавки  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , полученные путем дегидратации  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  (при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2.5 ч) и отжига смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$  (при  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 ч) соответственно, вводили на этапе МА реакционной смеси в количестве 2.5, 5.0 и 7.5 мас. % из расчета на массу продукта. МА синтезированного LATP проводили в течение 1.0, 2.5 и 5.0 мин с использованием стальных барабанов и шаров из оксида циркония. Схема синтеза LATP с использованием МА и введением легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  представлена на рис. 1. Для получения таблеток LATP использовали холодное прессование. Диаметр стальной пресс-формы составлял 10 мм, давление 10 МПа. Полученные таблетки спекали при  $850^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Скорость нагрева составляла  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Плотность полученных таблеток находилась в пределах 70–85% от теоретического значения ( $\rho = 2.95 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили с помощью дифрак-

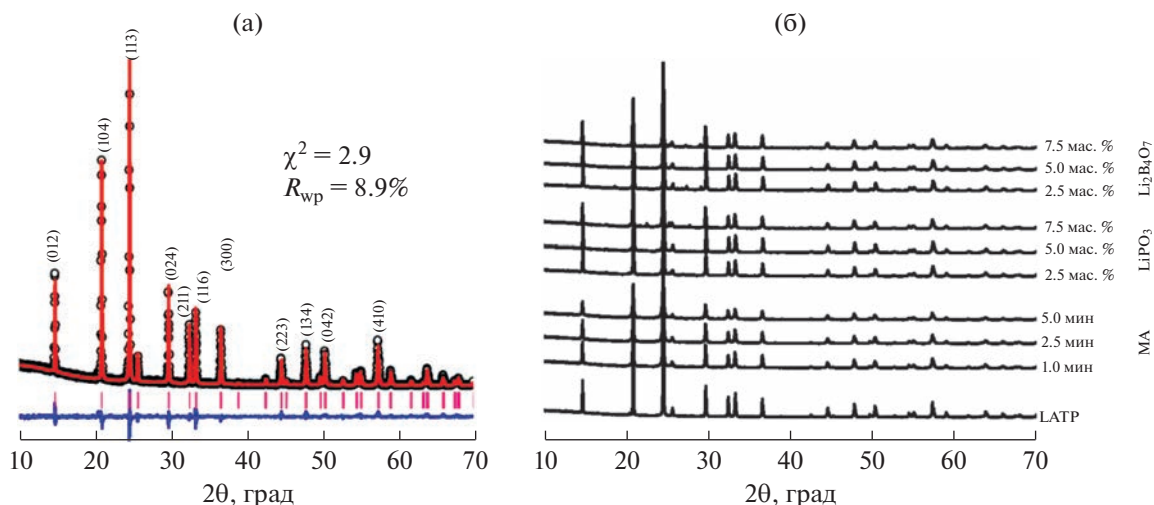


Рис. 2. Рентгенограмма LATP, уточненная с использованием метода Ритвельда (а), рентгенограммы LATP в зависимости от времени МА, типа и содержания легкоплавкой добавки (б).

тометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5445 \text{ \AA}$ ). Уточнение параметров решетки проводили методом Ритвельда с использованием пакета программного обеспечения GSAS. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония). Гранулометрический анализ порошков проводили с использованием лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201А (ООО “ВА Инсталт”, Россия). Перед проведением анализа образцы подвергали ультразвуковой обработке (200 Вт) в течение 30 с. Ионную и электронную проводимость изучали с использованием спектроскопии электрохимического импеданса и поляризации на постоянном токе [22, 23] с использованием блокирующих серебряных электродов  $\text{Ag}||\text{LATP}||\text{Ag}$  соответственно. Спектры импеданса спеченных таблеток регистрировали с использованием импедансметра E7-25 RLC (Беларусь) в диапазоне частот от 1 МГц до 50 Гц. Для каждого образца измерения проводимости были выполнены для серии из пяти таблеток. При измерении электронной проводимости напряжение поляризации составляло от 0.1 до 0.4 В, определялся установившийся ток.

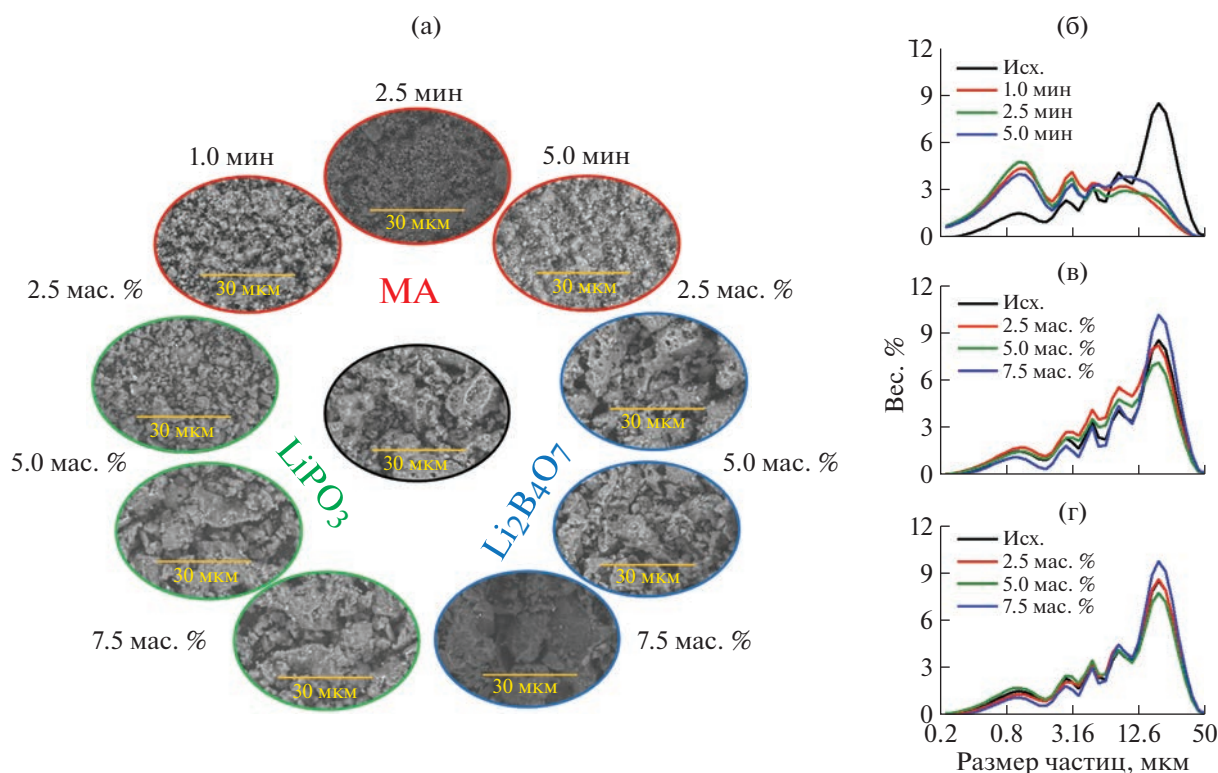
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведена рентгенограмма твердого электролита LATP, синтезированного при  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. LATP кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Параметры элементарной ячейки оценивали методом Ритвельда с использованием программы GSAS. Полученные параметры решетки  $a =$

$= 8.4826(1) \text{ \AA}$  и  $c = 20.7905(5)$  согласуются с литературными данными [9, 24]. Сравнение рентгенограмм LATP в зависимости от времени МА, типа и содержания легкоплавкой добавки представлено на рис. 2б. Как следует из рисунка, МА не сопровождается изменением рентгенограммы продукта, что говорит о стабильности структуры LATP к механическому воздействию. Введение легкоплавких добавок не приводит к появлению новых фаз в процессе синтеза.

Морфология и анализ распределения по размерам частиц исходного, механически активированного и LATP с добавками  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (2.5–7.5 мас. %) представлены на рис. 3. По данным СЭМ, размер первичных частиц исходного LATP варьируется в широких пределах. На гранулометрических кривых исходного LATP наблюдается несколько пиков при 1.0, 2.9, 5.1, 9.0 и 16 мкм, причем наиболее интенсивный пик соответствует размеру частиц 16 мкм (рис. 3б), которые, скорее всего, являются агломератами первичных частиц. МА приводит к разрушению данных агломератов и уменьшению среднего размера частиц (рис. 3б). МА-образцы демонстрируют двухмодальное распределение частиц по размерам со значениями мод 0.93 и 12.6 мкм.

Двухмодальное распределение оказывает положительное влияние на процесс прессования, поскольку мелкие частицы заполняют пустоты между крупными частицами. Напротив, форма кривых распределения размеров частиц для LATP- $\text{LiPO}_3$  (рис. 3в) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (рис. 3г) аналогична форме исходного LATP. Стоит отметить, что для LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  размер агломератов незначительно больше, чем для исходного LATP. Причиной этому может служить наличие легкоплавкой добавки в МА-смеси, что



**Рис. 3.** Микрофотографии синтезированных LATP в зависимости от времени МА, типа и содержания легкоплавкой добавки (а), распределение по размерам частиц после МА (б), с добавкой  $\text{LiPO}_3$  (в) и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (г).

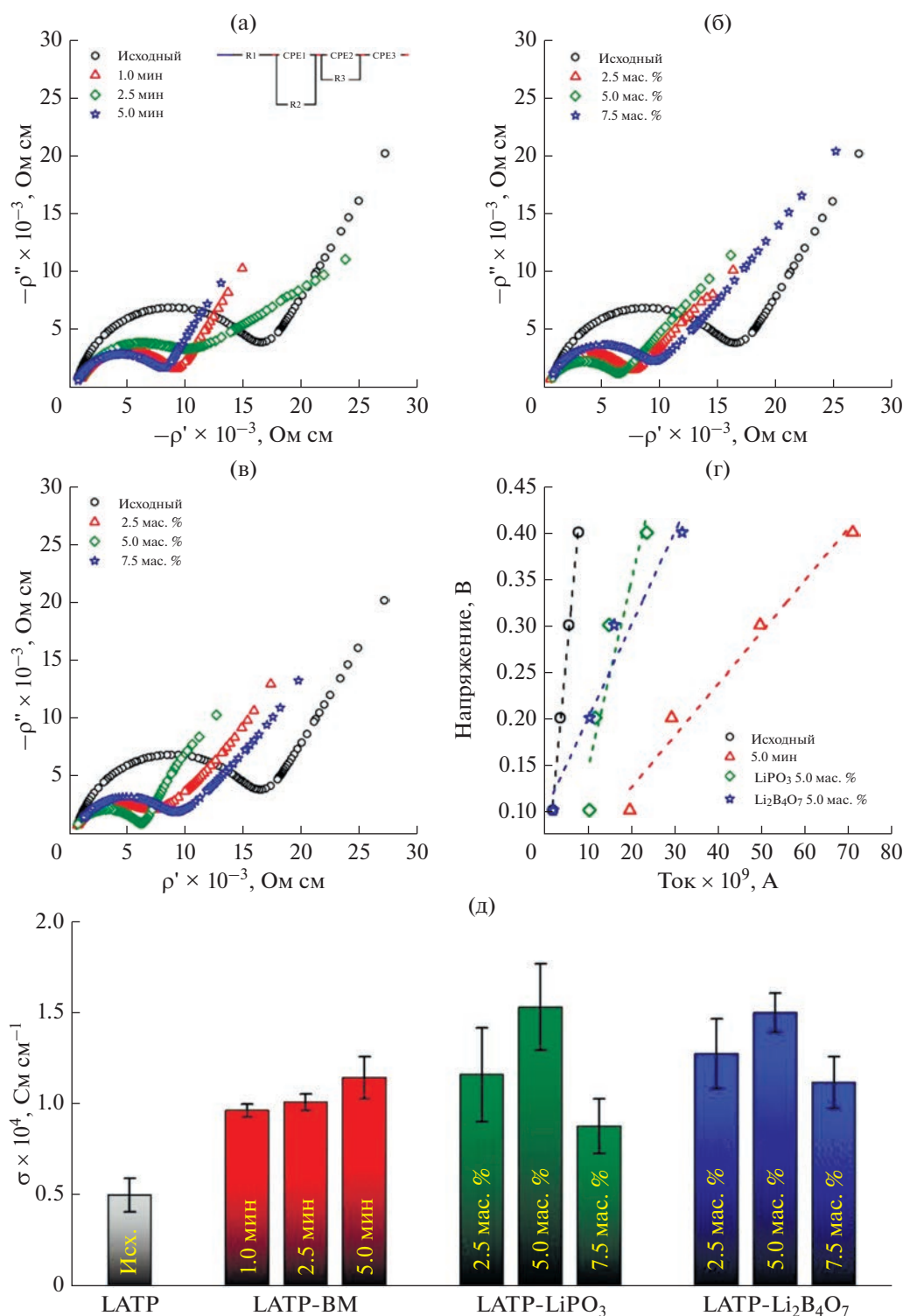
приводит к сплавлению частиц между собой в ходе синтеза. Несмотря на разницу в размерах частиц, все образцы хорошо прессуются.

Ионную и электронную проводимость LATP изучали с использованием спектроскопии электрохимического импеданса и поляризации на постоянном токе (рис. 4). Из рисунка следует, что МА приводит к увеличению проводимости твердого электролита с  $0.57 \times 10^{-4}$  до  $1.20 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ . При этом значения проводимости практически не зависят от времени МА (рис. 4а). Введение легкоплавких добавок также увеличивает проводимость образцов до  $1.53 \times 10^{-4}$  и  $1.50 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$  для LATP- $\text{LiPO}_3$  (5 мас. %) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) соответственно (рис. 4б, 4в). Оптимальное содержание добавки составляет 5 мас. %. Данное содержание легкоплавкой добавки является оптимальным, поскольку позволяет спекать таблетки, сохраняя при этом наибольшую проводимость. Поскольку ионная проводимость самих легкоплавких добавок ниже проводимости LATP, увеличение содержания легкоплавкой добавки может привести к увеличению толщины слоя добавки, который связывает частицы между собой, что приводит к замедлению движения ионов лития через межзеренную границу.

Результаты измерения электронной проводимости представлены на рис. 4г. Согласно полученным данным, значение электронной проводимости для исходного LATP, после МА (5 мин), LATP- $\text{LiPO}_3$  (5 мас. %) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) составляет  $3.5 \times 10^{-9}$ ,  $1.1 \times 10^{-8}$ ,  $7.5 \times 10^{-9}$  и  $1.8 \times 10^{-9} \text{ См см}^{-1}$  соответственно. На рис. 4д представлены сравнительные данные ионной проводимости исходного LATP, МА-LATP и образцов LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Видно, что проводимость МА-образцов LATP незначительно уступает образцам LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Температурная зависимость проводимости для LATP после МА (5 мин) (а) и с введенными легкоплавкими добавками  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) представлена на рис. 5. Наименьшее значение энергии активации, равное 0.29 эВ, наблюдается для образца LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Согласно литературным данным, объемная проводимость LATP [25] не зависит от метода синтеза, включая механически стимулированный твердофазный способ [6, 7, 19]. Таким образом, увеличение общей ионной проводимости (рис. 4д) и уменьшение энергии активации (рис. 5) напрямую связаны с увеличением межзеренной проводимости. МА приводит не только к уменьшению размера частиц, но и постепенной аморфизации



**Рис. 4.** Годографы LATP после МА (а) и с добавлением легкоплавких добавок LiPO<sub>3</sub> (б) и Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (в), зависимость постоянного напряжения от тока (г), сравнение средних значений проводимости исходного LATP, после МА и образцов LATP-LiPO<sub>3</sub> и LATP-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (д).

LATP, начиная с поверхности частиц. Авторы [21] показали, что измельчение в шаровой мельнице приводит к полной аморфизации LATP в течение

4 ч. Введенные легкоплавкие добавки способствуют увеличению контакта между частицами и спеканию.

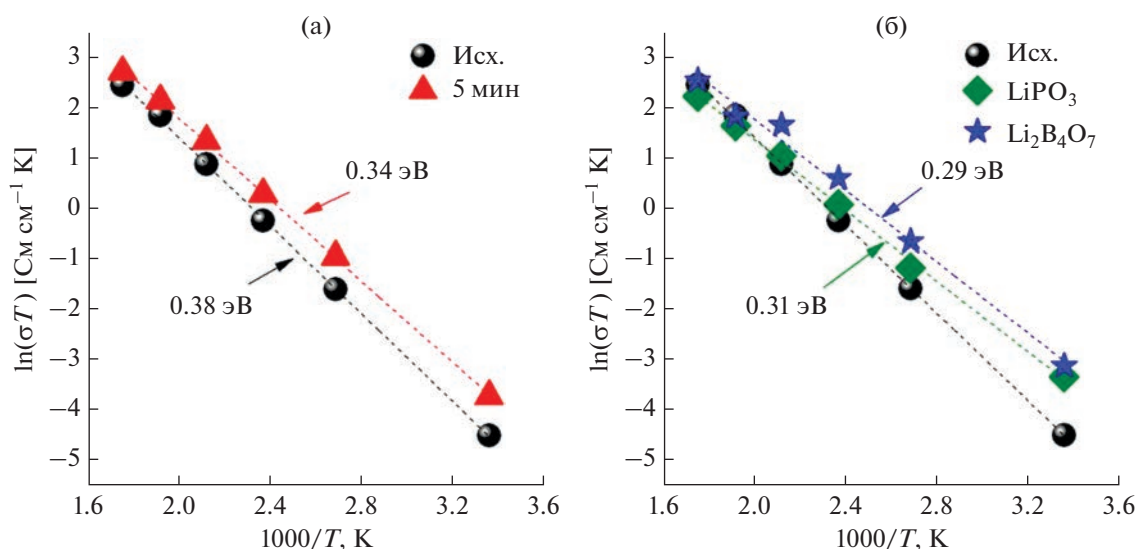


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости для LATP после МА (а) и с введенными легкоплавкими добавками LiPO<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (5 мас. %) (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведено сравнительное исследование влияния механической активации и введения легкоплавких добавок на ионную проводимость LATP. Установлено, что МА, как и введение легкоплавких добавок, оказывает положительное влияние на увеличение общей проводимости LATP за счет уменьшения межзеренного сопротивления. Наличие неоднородного распределения частиц по размерам, а также аморфизация поверхности в ходе механической активации, позволяют улучшить усадку таблеток при спекании, благодаря распределению мелких частиц в пустотах, создаваемых крупными частицами. С другой стороны, использование легкоплавких добавок LiPO<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> позволяет улучшить контакт между частицами за счет процессов плавления в ходе спекания. Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса, механическая активация позволяет увеличить проводимость материала с  $0.57 \times 10^{-4}$  до  $1.20 \times 10^{-4}$  См см<sup>-1</sup>, в то время как введение легкоплавких добавок увеличивает проводимость до  $1.53 \times 10^{-4}$  и  $1.50 \times 10^{-4}$  См см<sup>-1</sup> для LATP-LiPO<sub>3</sub> (5 мас. %) и LATP-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (5 мас. %) соответственно. Для образца LATP-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> наблюдается наименьшее значение энергии активации, равное 0.29 эВ. Значение электронной проводимости находится в пределах  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  См см<sup>-1</sup>. По результатам исследования видно, что ионная проводимость МА-образцов LATP незначительно уступает образцам LATP-LiPO<sub>3</sub> и LATP-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, что говорит о конкурентоспособности метода МА. С другой стороны, МА-метод не требует использования добавочного компонента.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-43-02028.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303.
- Choi, N.S., Chen, Z., Freunberger, S.A., Ji, X., Sun, Y.K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L.F., Cho, J., and Bruce, P.G., Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, p. 9994.
- Tan, D.H.S., Banerjee, A., Chen, Z., and Meng, Y.S., From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries, *Nature Nanotechnology*, 2021, vol. 15, p. 170.
- Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., Stepanov, A.P., and Buzlukov, A.L., Lithium conductivity and lithium diffusion in NASICON-type  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0; 0.3$ ) prepared by mechanical activation, *Ionics*, 2008, vol. 14, p. 303.
- Kobayashi, Yo., Takeuchi, T., Tabuchi, M., Ado, K., and Kageyama, H., Densification of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering, *J. Power Sources*, 1999, vol. 81–82, p. 853.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 1023.

7. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system, *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40/41, p. 38.
8. Arbi, K., Lazarraga, M.G., Ben Hassen Chehimi, D., Ayadi-Trabelsi, M., Rojo, J.M., and Sanz, J., Lithium Mobility in  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{R}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  Compounds (R = Al, Ga, Sc, In) as Followed by NMR and Impedance Spectroscopy, *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, p. 255.
9. Dias, J.A., Santagneli, S.H., and Messaddeq, Y., Methods for Lithium Ion NASICON Preparation: From Solid-State Synthesis to Highly Conductive Glass-Ceramics, *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, p. 26518.
10. Xiao, W., Wang, J., Fan, L., Zhang, J., and Li, X., Recent advances in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte for safe lithium batteries, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 19, p. 379.
11. Bai, F., Kakimoto, K., Shang, X., Mori, D., Taminato, S., Matsumoto, M., Takeda, Y., Yamamoto, O., Minami, H., Izumi, H., and Imanishi, N., Synthesis of NASICON type  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte by rheological phase method, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2020, vol. 8, p. 476.
12. Ming, X., Xin, W., Li, H., Zhang, Y.H., Xu, M.F., and He, Z.Q., Synthesis of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  by sol-gel technique, *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, p. 1227.
13. Bucharsky, E.C., Schell, K.G., Hintennach, A., and Hoffmann, M.J., Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , *Solid State Ionics*, 2015, vol. 274, p. 77.
14. Schroeder, M., Glatthaar, S., and Binder, J.R., Influence of spray granulation on the properties of wet chemically synthesized  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) powders, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 201, p. 49.
15. Kunshina, G.B., Gromov, O.G., Lokshin, E.P., and Kalinnikov, V.T., Sol-gel synthesis of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, p. 424.
16. Xu, X., Wen, Z., Yang, X., Zhang, J., and Gu, Z., High lithium ion conductivity glass-ceramics in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  from nanoscaled glassy powders by mechanical milling, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2611.
17. Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195.
18. Zhang, M., Liu, J., and He, W., Preparation, characterization and conductivity studies of  $\text{Li}_{1.3}\text{M}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (M = Al, Cr and Fe) glass-ceramics, *Adv. Mater. Res.*, 2013, vol. 602-604, p. 548.
19. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ( $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , M = Al, Sc, Y, and La) systems, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 590.
20. German, R.M., Suri, P., and Park, S.J., Review: liquid phase sintering, *J. Mater. Sci.*, 2009, vol. 44, p. 1.
21. Kozawa, T., Combined wet milling and heat treatment in water vapor for producing amorphous to crystalline ultrafine  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte particles, *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, p. 14796.
22. Куншина, Г.Б., Щербина, О.Б., Бочарова, И.В. Проводимость и механические свойства керамических литийпроводящих твердых электролитов со структурой NASICON. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 554.
23. He, S. and Xu, Y., Hydrothermal-assisted solid-state reaction synthesis of high ionic conductivity  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ceramic solid electrolytes: The effect of  $\text{Al}^{3+}$  doping content, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 343, p. 115078.
24. Xiao, W., Wang, J., Fan, L., Zhang, J., and Li, X., Recent advances in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte for safe lithium batteries, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 19, p. 379.
25. Rettenwander, D., Welzl, A., Pristat, S., Tietz, F., Taibl, S., Redhammer, G.J., and Fleig, J., A microcontact impedance study on NASICON type  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) single crystals, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 1506.

## НОВОЕ ВЫСОКОТОЧНОЕ РОССИЙСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ SMARTSTAT®

© 2023 г. Е. А. Астафьев\*

Компания *Electrochemical instruments*, Спортивный бульвар, 9, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: [tdsipch@list.ru](mailto:tdsipch@list.ru)

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

**Ключевые слова:** потенциостат, электрохимия, приборостроение

**DOI:** 10.31857/S0424857023050031, **EDN:** KJNNMQ

В современных научных исследованиях, связанных с электрохимией, можно обнаружить две интересные тенденции. С одной стороны, есть специалисты и даже целые рабочие коллективы профессиональных электрохимиков, выполняющие весьма нетривиальные исследования, для осуществления которых от электрохимического научного оборудования — потенциостатов, требуются очень широкие возможности. Часто необходимо выполнение комплексных комбинаций различных рабочих режимов, следующих друг за другом.

Кроме того, для этой профессиональной среды все чаще становится необходимым исследование многоэлектродных систем, в том числе с одновременным измерением раздельных спектров импеданса катода и анода, например, химического источника тока. Помимо этого, часто возникают задачи, требующие регистрации сигналов от другого, неэлектрохимического оборудования, при их синхронизации во времени с данными для тока и потенциала. Все это требует от потенциостата наличия дополнительных высокоточных и быстродействующих каналов регистрации данных.

С другой стороны, в современном научном мире также можно наблюдать ситуацию, когда электрохимическими экспериментами начинают заниматься ученые, зачастую безусловно талантливые в своей области, но никогда не имевшие дела с электрохимическими измерениями. В этом случае от современного потенциостата, как основного инструмента в электрохимических исследованиях, требуется наличие удобного и понятного неспециалисту программного обеспечения, пригодного для быстрого старта. В аппаратурном же плане здесь требуется очень высокая устойчивость потенциостата, т.к. на первых порах экспериментатор может допускать ошибки, и прибор должен вытягивать эксперимент даже с ними.

Как видно, рассмотрев даже весьма ограниченный набор аспектов современных электрохи-

мических исследований, можно сделать вывод, что от современного потенциостата требуются не только весьма высокие характеристики и возможности, но и своеобразная эргономика.

Понимая эти и многие другие обстоятельства, учитывая собственный профессиональный опыт в проведении широкого класса электрохимических исследований, коллектив компании *Electrochemical Instruments* спроектировал новую линейку современных высококласных потенциостатов *SmartStat*. В качестве ориентиров на характеристики и возможности были выбраны топовые европейский бренды, так как более чем двадцатилетний опыт разработки электрохимического оборудования позволяет создавать серийные российские потенциостаты подобного уровня с приемлемой для отечественной науки стоимостью.

Линейка *SmartStat* изначально задумывалась со специализацией каждой проектируемой модели по классу исследуемых объектов. Например, мощный прибор PS-250 позволяет работать с химическими источниками тока при токах до 25 А, а высокочастотный PS-20 создавался для решения задач по ионике твердого тела и позволяет высококачественно измерять импеданс до 3 МГц. Для рутинной, но тонкой работы с большим количеством образцов, имеется четырехканальный потенциостат PS-10-4 с выходным током 1 А на канал.

В то же время закладывалась и максимально широкая универсальность. Аппаратурно она выражается в том, что даже у младшей модели PS-10 имеется 9 диапазонов тока, позволяющие ей измерять импеданс до 300 ГОм и отрабатывать токи в десятки пикоампер с высокой точностью. Наиболее же совершенная модель PS-50 реализует шестиелектродную схему подключения, имеющуюся до сих пор только у самых дорогих зарубежных приборов. 10 диапазонов тока, расширенный диапазон потенциала 12 В, и все это в сочетании с новейшей прецизионной и быстродействующей си-

стемой сбора данных. Именно она позволила реализовать шестиэлектродную схему подключения, а также возможность подключения внешних приборов.

Следующим шагом в сторону универсальности является то, что любая модель SmartStat, включая многоканальный PS-10-4 и мощный PS-250, обеспечивает высокоточное измерение электрохимического импеданса до 50 кГц уже при амплитуде 1 мВ в базовой комплектации. Установка же модуля высокочастотного импеданса FRA, позволяет для некоторых моделей расширить верхний частотный предел до 1 МГц и выше. Та же система сбора данных дает возможность синхронной с током и потенциалом оцифровки внешних аналоговых сигналов, причем с реальным разрешением 20 бит, как и для основных сигналов тока и потенциала.

Каждый производитель потенциостатов закладывает в свои разработки свойственные только ему, сильные — зачастую инновационные, возможности, недоступные другим компаниям. Для SmartStat одной из таких — беспрецедентных в мировой практике — особенностей стало применение в качестве синтезатора развертки ультрасовременного цифро-аналогового преобразователя разрядностью 20 бит, что обеспечило на диапазоне потенциала 5 В шаг синтеза развертки на уровне 10 мкВ. В отличие от традиционных аналоговых модулей развертки такое решение не ограничено снизу скоростями в несколько милливольт в секунду или даже их десятков.

Решение части поставленных выше задач отразилось также и на аналоговых узлах SmartStat — их новая идеология позволила достичь требуемого уровня устойчивости и низких шумов прибора. Все это положительно сказалось на качестве работы в самой требовательной к этим характеристикам области — в жидкостных трехэлектродных ячейках.

Отдельного внимания заслуживает новое программное обеспечение SmartSoft. Помимо продуманного современного интерфейса, сочетающего в себе простоту и понятность, именно оно дает пользователю широчайшие возможности для гибкой реализации самых сложных экспериментальных программ и методик, а также их комби-

наций. Речь прежде всего идет о новом программаторе, позволяющем циклически повторять до 50 индивидуальных шагов. Можно выбрать несколько шагов, которые нужно отработать однократно, без заикливания для выполнения предобработки или формировки образца.

В сочетании с программатором работает новая мощнейшая, но предельно простая для пользователя функция множителей. Она позволяет через определенное число циклов программатора умножать на заданное значение выбранный параметр, например скорость развертки или зарядный ток. Девять критериев досрочного завершения эксперимента предлагают до шести вариантов индивидуальных действий при срабатывании любого из них, в том числе и переход к определенному шагу программатора. Также есть режим планировщика, позволяющий загрузить в прибор до 10 независимых программаторов или простых режимов работы.

В программное обеспечение SmartSoft зашито 32 вида базовых комбинаций осей диаграмм — для отображения постоянноточковых данных, импеданса, а также различных смешанных, например Мотта—Шоттки. В качестве первичной автоматической обработки данных предлагается настраиваемый расчет более 70 параметров по постоянному и переменному току, которые можно строить на гистограмме от номера цикла или шага. Все данные можно легко копировать и сохранять для стороннего использования.

Помимо прочего, потенциостаты SmartStat имеют энергонезависимую память, пользовательские настройки безопасности образца, функцию контроля обрыва цепи, а также возможность отключения всех профессиональных настроек начинающим ученым для максимально удобной работы.

Потенциостаты SmartStat разработаны и выпускаются в России, поэтому поставляются в кратчайшие сроки из наличия на складе. Обслуживанием приборов и консультированием по ним занимаются специалисты с ученой степенью по электрохимии, сами активно занимающиеся научной деятельностью и хорошо понимающие существующие экспериментальные проблемы и задачи.