

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 4

Апрель 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 4, 2023

Специальный выпуск на основе докладов на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г.). Часть 3

Особенности электронной структуры кислороддефицитных перовскитов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ <i>И. И. Гайнутдинов</i>	187
Кислородно-ионная проводимость в изовалентно-допированных слоистых перовскитах на основе BaLaInO_4 <i>А. О. Бедарькова, П. В. Черемисина, Е. В. Абакумова, И. С. Федорова, К. Г. Давлетбаев, Н. А. Тарасова, И. Е. Анимича</i>	193
Ионный (O^{2-} и H^+) транспорт в кислород-дефицитных перовскитах $\text{La}_2\text{Me}^{+3}\text{ZnO}_{5.5}$ <i>А. В. Егорова, К. Г. Белова, Н. В. Лакиза, И. Е. Анимича</i>	200
Электропроводность композитов $\text{MeWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) <i>А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева, Д. К. Кузнецов, А. А. Бояршинова, В. А. Гардт</i>	208
Получение и электропроводность гетерогенных составов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-d/n\%}\text{FeO}_y$ ($m\% \text{Al}_2\text{O}_3$) <i>А. А. Крылов, Ю. В. Емельянова, Е. С. Буянова, С. А. Петрова</i>	216

Регулярные статьи

Одностадийный плазмoeлектрохимический синтез нанокompозитов малослойных графеновых структур с оксидами марганца — электрокатализаторов реакции восстановления кислорода <i>В. К. Кочергин, Р. А. Манжос, А. Г. Кривенко</i>	225
Ионные комплексы на основе дисульфопроизводных антрахинона как перспективный органический неголит проточных редокс-батарей <i>М. М. Петров, Д. В. Чикин, А. Д. Крючков, Л. З. Абунаева, А. Е. Антипов, Е. В. Скорб</i>	235

УДК 541.6+544.1

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ ¹

© 2023 г. И. И. Гайнутдинов*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ur1742@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

С помощью пакета VASP в рамках подхода DFT проведены расчеты свойств основного состояния оксида со структурой перовскита $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ для различных значений содержания молибдена и кислородной нестехиометрии. Показано, что допирование, как и изменение содержания кислорода, приводит к изменению зарядового состояния ионов кислорода в системе, при этом уровень Ферми смещается относительно неизменной структуры зон (rigid band model), и происходит переход к полуметаллическому типу проводимости.

Ключевые слова: перовскиты, квантовая химия, допирование, электронная структура, уровень ферми, полуметалл

DOI: 10.31857/S0424857023040060, **EDN:** AOEBVF

ВВЕДЕНИЕ

Кислороддефицитные перовскиты со смешанной электронно-ионной проводимостью в настоящее время являются перспективными материалами высокотемпературной электрохимии. Они используются в качестве кислород-селективных мембран, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и других технологических устройств, в которых необходимо сочетание высокой ионной подвижности кислорода и электронной проводимости. Наиболее перспективными являются оксиды на основе перовскита SrFeO_{3-x} . Модификация данного соединения замещением стронция и железа щелочноземельными, переходными металлами повышает ионную проводимость, увеличивает стабильность при рабочих температурах в окислительно-восстановительной атмосфере, подавляет фазовые превращения. Один из перспективных и широко исследующихся сейчас представителей данного класса соединений – перовскит $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ [1, 2].

С помощью пакета VASP [3] в рамках подхода DFT проведены расчеты свойств основного состояния оксида со структурой перовскита $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ для $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.16, 0.26$ и для содержания кислорода $(3 - y) = 3.00, 2.98, 2.96, 2.94, 2.92, 2.88, 2.85, 2.83, 2.75, 2.67$ в составе с $x = 0.02$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчетная система $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ содержала 48 элементарных ячеек перовскита ($4 \times 4 \times 3$) SrFeO_3 , в которой часть атомов железа случайным образом замещалась атомами молибдена для различных значений x или же для различных значений y удалялись атомы кислорода, также случайным образом. Таким образом, в системе с дефицитом кислорода присутствовали случайные конфигурации вакансий, и эффект их возможного упорядочения в реальном нестехиометрическом соединении не учитывался. При расчетах использовался подход DFT + U с параметром Хаббарда $U = 3.0$ эВ для Fe и Mo, согласно работе [4], в которой параметр U подбирался для железа таким образом, чтобы получаемый магнитный момент ионов железа Fe^{3+} и Fe^{4+} совпадал с экспериментальными значениями. Для молибдена этот параметр был выбран нами также $U = 3.0$ эВ, без подгонки к эксперименту, исходя из того, что для d -металлов типичным значением параметра Хаббарда является величина 3.0–5.0 эВ. Использовался метод псевдопотенциала в приближении присоединенных плоских волн с обменно-корреляционным потенциалом Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [5]. Использовалась $2 \times 2 \times 3$ гаммацентрированная решетка в k -пространстве, энергия обрезки плоских волн составляла 400 эВ. За энергию когезии принималась полная энергия электронной системы, вычисляемая пакетом VASP (учитывая тот факт, что энергия свободного атома заложена в псевдопотенциале и принимается за точку отсчета по энергии). Эффективные заря-

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

Таблица 1. Средние заряды ионов в зависимости от содержания молибдена (в единицах элементарного заряда)

Содержание Mo	Заряды			
	Sr	Fe	O	Mo
0.00	1.59	1.83	−1.14	
0.02	1.587	1.839	−1.147	2.569
0.04	1.584	1.855	−1.157	2.582
0.06	1.583	1.852	−1.16	2.574
0.10	1.585	1.907	−1.189	2.619
0.16	1.589	1.864	−1.19	2.564
0.26	1.588	1.891	−1.22	2.563

ды ионов определялись методом Бэйдера [6]. Во всех случаях производилась релаксация положений как входящих в систему ионов, так и размеров ячейки для достижения минимума энергии.

Эффективный размер ячейки определялся как

$$a_{\text{eff}} = \sqrt[3]{\frac{1}{48}V}, \quad (1)$$

где V — объем расчетной области. При определении таким образом параметра a_{eff} предполагается, что расчетная область соответствует некоему, равному ей по объему кристаллу, состоящему из 48 элементарных ячеек перовскита с кубической симметрией.

В пакете VASP расчетная область рассматривается в периодических граничных условиях. Это обстоятельство не позволяет определить абсолютное значение энергии Ферми, поскольку в данном случае мы не знаем значения энергии на бесконечном удалении от системы. Но можно оценить изменение энергии Ферми, используя в качестве точки отсчета энергию относительно глубоко лежащих (~ 17 эВ) $2s$ -уровней кислорода, как было сделано, например, в работе [7]. Приведенные в следующем разделе значения энергии Ферми получены именно таким образом и являются относительными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основное состояние стехиометрического состава без допантов — ферромагнитное, введение допантов и формирование вакансий разрушает магнитное упорядочение. Величина среднего значения проекции магнитного момента железа монотонно меняется в зависимости от содержания кислорода и молибдена в пределах 3.8–4.2 магнетона Бора.

Увеличение содержания молибдена (в табл. 1 приведены значения эффективных зарядов ионов системы, усредненных по всем однотипным ионам для стехиометрического состава $y = 0.0$ для $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$) приводит к увеличению эффек-

тивного отрицательного заряда ионов кислорода от значения $-1.14e$ до $-1.22e$ и одновременно увеличению положительного заряда ионов железа от $+1.83e$ до $+1.89e$. Иначе говоря, дополнительные электроны, переходя в систему от более положительно заряженного иона молибдена (по сравнению с замещаемым им ионом железа), не только размещаются на ионах кислорода, но и влияют на степень электроотрицательности входящих в систему ионов, в частности увеличивая электроотрицательность кислорода. Благодаря этому происходит перераспределение электронной плотности с увеличением положительного заряда ионов железа, отрицательного заряда ионов кислорода и возрастанием общей поляризации в системе. Эффективный заряд ионов молибдена при этом находится в пределах $+2.56$ – $2.62e$. Заряд стронция практически не меняется.

Увеличение эффективного заряда ионов кислорода приводит к увеличению их размера (ионного радиуса), что приводит к систематическому расширению системы, а увеличение поляризации — к уменьшению общей энергии взаимодействия ионов. На рис. 1 приведена зависимость эффективного размера ячейки a_{eff} (рис. 1а) и энергии взаимодействия атомов системы (энергии когезии, рис. 1б) на одну формульную единицу от содержания молибдена x .

Зависимость энергии Ферми от параметров x и y изображена на рис. 2. Увеличение содержания молибдена, равно как и уменьшение количества ионов кислорода, приводит к появлению дополнительных электронов в системе, так как молибден обладает более положительным зарядом, чем железо в той позиции, в которую он встраивается, а ион кислорода, выходя из системы, оставляет в ней те электроны, которые были с ним ассоциированы. Дополнительные электроны заполняют свободные состояния, что и приводит к увеличению значения энергии Ферми.

На рис. 3 приведена плотность электронных состояний (density of states, DOS) для состава $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{2.75}$, проекции на $3d$ -орбитали железа и $2p$ -кислорода. Состояния стронция и молибдена опущены. Для $3d$ -орбиталей железа в данном соединении, а также его ближайших аналогах, получаемых частичным или полным замещением А-катиона, частичным замещением железа в В-положении, характерна локализация π -орбиталей (dx_y , dx_z , dz_y) и делокализация σ -орбиталей dz^2 , $dx^2 - y^2$. Орбитали данного типа, смешиваясь с направленными навстречу им $2p$ -орбиталями соседнего кислорода (также σ -типа), формируют делокализованные состояния как лежащие ниже уровня Ферми, так и формирующие зону проводимости. Важно отметить, что наличие свободных состояний для $2p$ -оболочки кислорода означает то, что она не заполнена до конца. Это соответствует дырочному механизму проводимости для данных соединений и возможному нали-

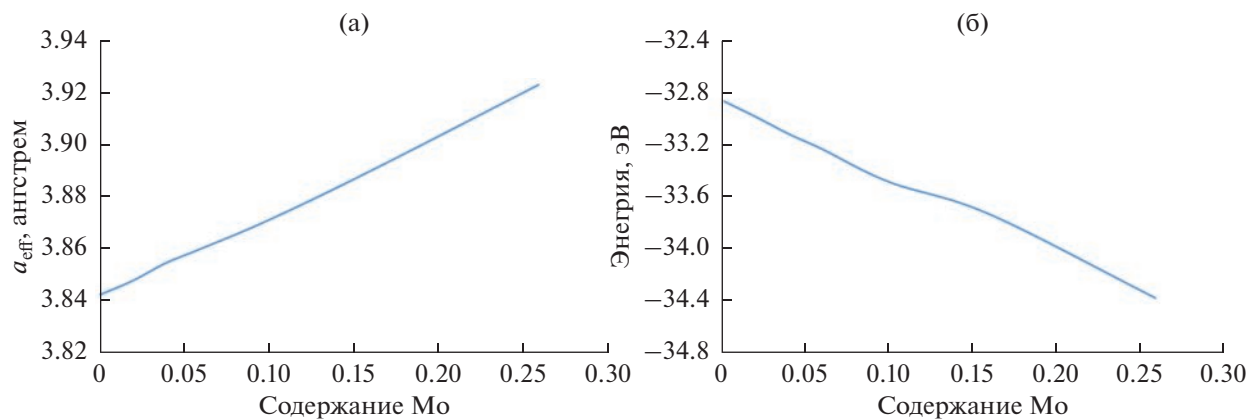


Рис. 1. Зависимость эффективного размера ячейки a_{eff} (а) и энергии когезии (б) от содержания молибдена x для состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3.0}$.

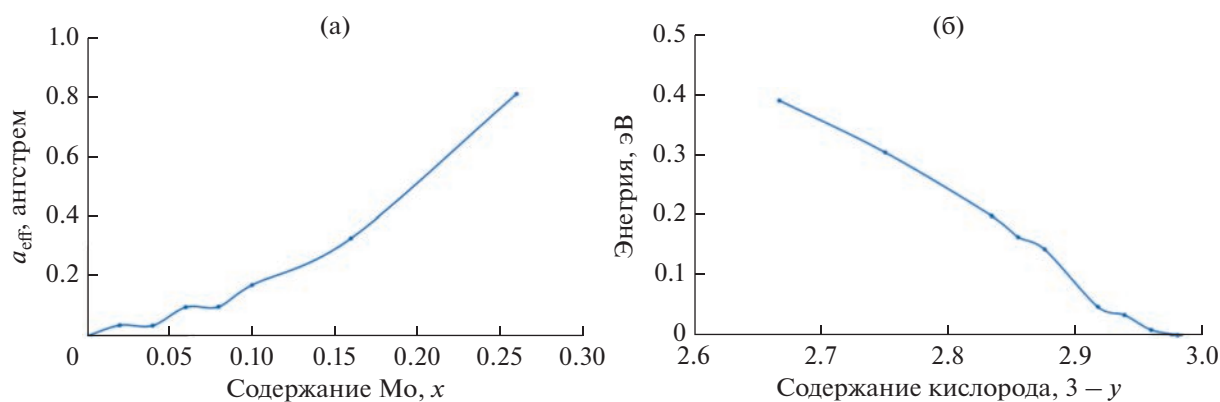


Рис. 2. Зависимость энергии Ферми от содержания молибдена x (а) и содержания кислорода $3-y$ (б).

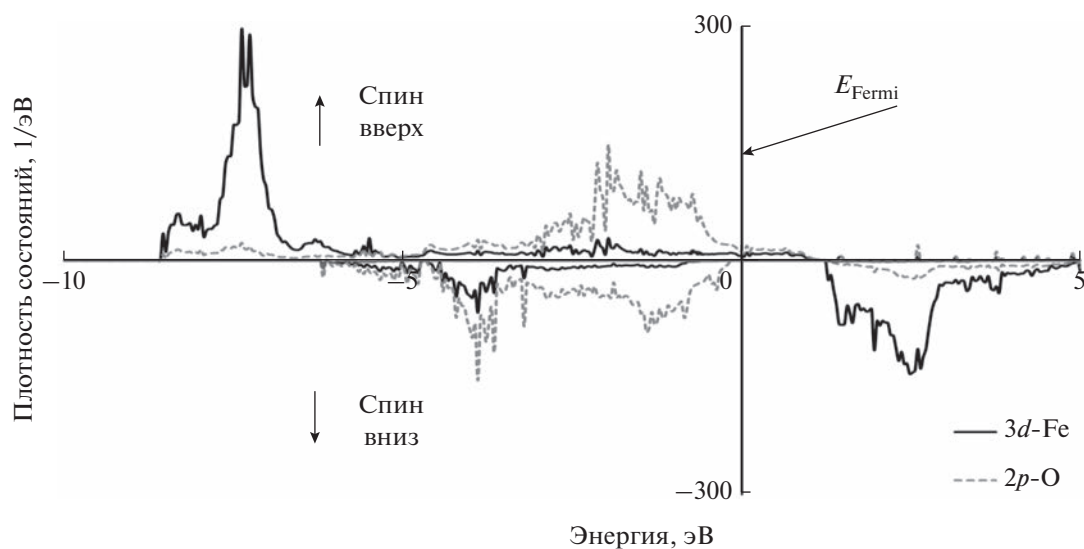


Рис. 3. Плотность электронных состояний для состава $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{2.75}$. Проекция на орбитали Fe, O.

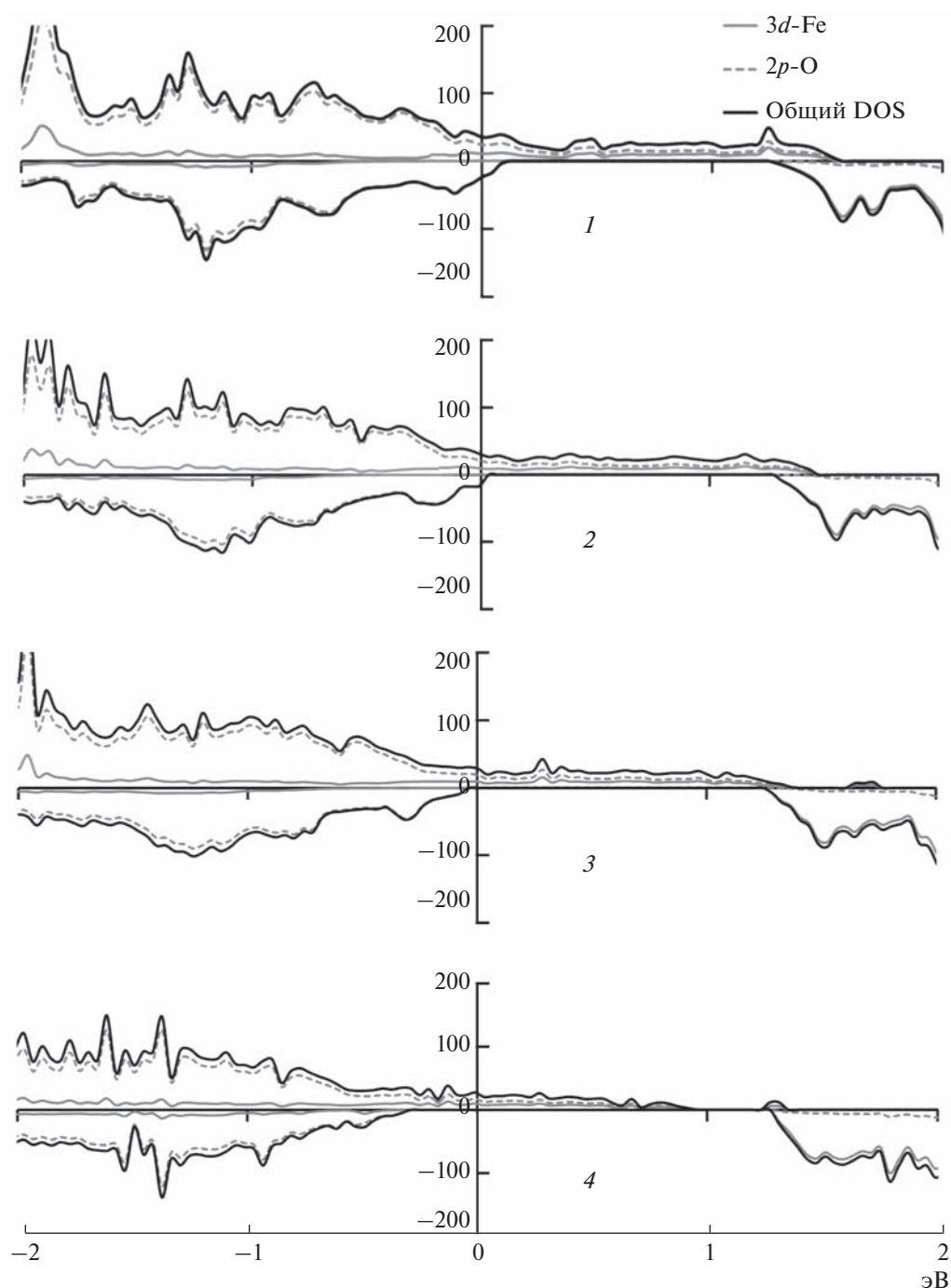


Рис. 4. Положение уровня Ферми для $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-y}$, где $3-y = 2.98$ (1), 2.92 (2), 2.85 (3), 2.67 (4). Серый – проекция плотности состояний на d -орбитали железа, пунктир – на p -орбитали кислорода. Черным указана полная плотность состояний.

цию некоторого особого состояния кислорода с открытой $2p$ -оболочкой. Примечателен тот факт, что ближайшие к уровню Ферми состояния со спином вверх имеют небольшую плотность электронных состояний, а состояния со спином вниз отсутствуют, реализуя полуметаллический тип электронного спектра, что может приводить к нетривиальным последствиям, например зависимо-

сти проводимости от приложенного магнитного поля и т.п. Система находится в магнитно-упорядоченном состоянии, которое может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным.

Смещение уровня Ферми при изменении содержания кислорода проиллюстрировано на рис. 4 для состава с содержанием молибдена $x =$

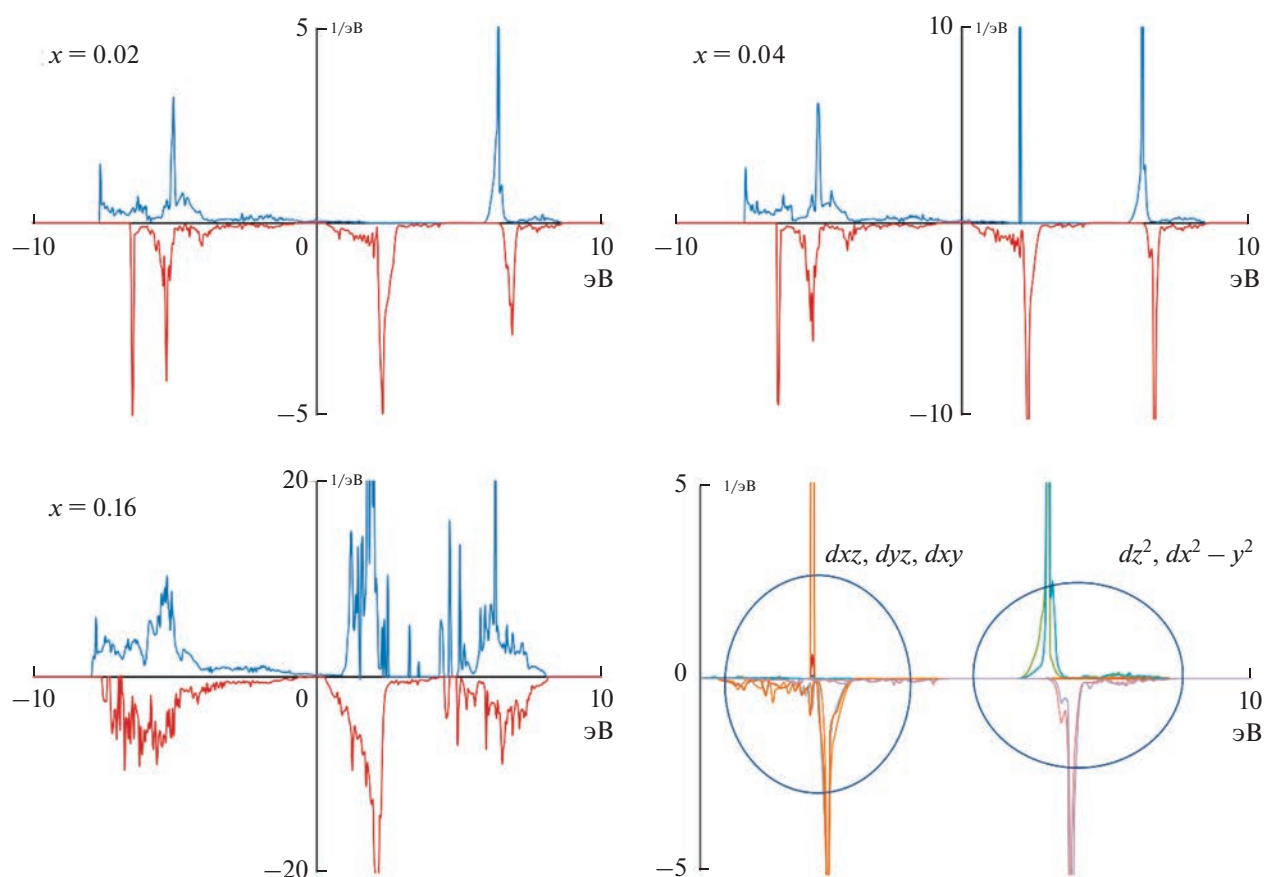


Рис. 5. Проекция плотности электронных состояний на $4d$ -орбитали молибдена для содержания Мо $x = 0.02, 0.04$ и 0.16 и содержания кислорода $3 - y = 3.0$. Структура свободных состояний иона молибдена для $x = 0.04$ (справа внизу).

$= 0.02$. С увеличением содержания кислорода энергия уровня Ферми систематически уменьшается (как показано на рис. 2), но примечательным является тот факт, что общая структура зависимости плотности электронных состояний от энергии вблизи уровня Ферми при этом не претерпевает существенных изменений.

Аналогичная картина смещения уровня Ферми относительно остающейся неизменной структуры электронных состояний наблюдается и при изменении содержания молибдена. Таким образом, изменение числа электронов в системе в результате окислительно-восстановительных процессов или же допирования высоковалентными катионами приводит к заполнению или освобождению электронных состояний при практически неизменной структуре зон вблизи уровня Ферми (так называемая *rigid band model* [8]). При этом смещение уровня Ферми приводит к переходу от спектра металла к спектру полуметалла. Переход к полуметаллическому характеру проводимости происходит для состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ при значениях $3 - y = 2.85$ ($x = 0.02$), либо для стехиометрического по кислороду состава с $3 - y = 3.0$ для содержания молибдена $x = 0.07$.

В полуметаллическом состоянии наблюдается конечная плотность состояний на уровне Ферми для состояний с одним спином и присутствие запрещенной зоны — для состояний с противоположным спином. Например, на рис. 4 при содержании кислорода 2.98 и 2.92 на уровне Ферми присутствуют электроны p -оболочек кислорода с обеими ориентациями спина, но при дальнейшем удалении кислорода уровень Ферми смещается в область, где все состояния кислорода спин-поляризованы.

Представляет интерес состояние ионов допанта — молибдена. Картина плотности электронных состояний, проецированная на ионы молибдена для его различного содержания, приведена на рис. 5. Для $x = 0.02$ и $x = 0.04$ ($3 - y = 3.0$, стехиометрический состав) характер проводимости металлический, для $x = 0.16$ — полуметалл. При малом содержании состояния, соответствующие молибдену, формируют достаточно узкие зоны, что говорит о хорошей локализации электронов $4d$ -орбиталей π -типа (t_{2g}). Орбитали σ -типа, как и в случае ионов железа, участвуют в связи с соседними ионами кислорода и формируют достаточно широкие зоны. При увеличении содержания

молибдена происходит уширение $4d$ π -орбиталей. Возможной причиной этому может быть возникающее из-за влияния допанта искажение структуры перовскита и увеличение вследствие этого перекрытия π -орбиталей с орбиталями соседних ионов кислорода.

Уровень Ферми системы лежит несколько выше края наивысшей заполненной зоны ионов молибдена, свободные состояния начинаются сразу же выше уровня Ферми и сформированы dx_{y-} , dz_{y-} и dz_{x-} орбиталями (t_{2g}), свободные состояния σ -орбиталей лежат выше на 5 эВ. До значений содержания молибдена $x = 0.04$ (для стехиометрического состава $y = 0.0$) t_{2g} свободные состояния спин-поляризованы. Выше по содержанию молибдена, а также при меньшем содержании кислорода, т.е. при увеличении числа “добавочных” электронов, отданных ионами молибдена или освобожденных ушедшими из системы ионами кислорода, наблюдаются свободные состояния t_{2g} с направлениями спина как вверх, так и вниз. Мы предполагаем, что здесь также проявляется эффект переменной электроотрицательности – возрастающий заряд ионов кислорода увеличивает их способность стягивать на себя электронную плотность и тем самым освобождает некоторые $4d$ -состояния молибдена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, влияние допирования молибденом на электронные свойства перовскита SrFeO_{3-y} сводится, согласно нашим расчетам, к следующему:

молибден, по сравнению с замещаемым им железом, отдает в систему дополнительные электроны, что эквивалентно уменьшению содержания кислорода и приводит к смещению уровня Ферми. При определенных значениях содержания допанта или кислорода происходит переход к полуметаллическому типу проводимости.

Дополнительные электроны, согласно расчетам, размещаются на наинизших незанятых состояниях, сформированных e_g $3d$ -орбиталями железа и $2p$ -орбиталями кислорода. Однако наблюдается увеличение эффективного заряда анионов кислорода и увеличение положительного заряда катионов железа, что говорит о перераспределении электронной плотности между железом и кислородом из-за возрастания электроотрицательности кислорода.

Возникают свободные состояния в зоне проводимости, сформированные $4d$ -орбиталями t_{2g} симметрии молибдена, в противоположность ионам железа, которые формируют наинизшие свободные состояния орбиталями e_g .

Структура зон вблизи уровня Ферми при изменении количества электронов в системе (содержания молибдена и кислорода) не претерпевает существенных изменений. Справедлив подход “модели жестких зон” (rigid band model).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиГ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-79-30051.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волошин, Б.В., Кошевой, Е.И., Улихин, А.С., Попов, М.П., Немудрый, А.П. Модификация катодного материала $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ сегнетоактивным катионом молибдена. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 116. [Voloshin, B.V., Koshevoi, E.I., Ulihin, A.S., Popov, M.P., and Nemudry, A.P., Modifying the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathodic Material by Ferroactive Molybdenum Cation, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 163.] <https://doi.org/10.1134/S1023193522020112>
2. Bragina, O.A. and Nemudry, A.P., Influence of Modoping on structure and oxygen permeation properties of $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for oxygen separation, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 539, p. 313. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.018>
3. Kresse, G. and Furthmuller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, vol. 54, p. 11169.
4. Das, T., Nicholas, J.D., and Qi, Y., Long-range charge transfer and oxygen vacancy interactions in strontium ferrite, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 4493. <https://doi.org/10.1039/c6ta10357j>
5. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
6. Tang, W., Sanville, E., and Henkelman, G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Compute Mater.*, 2009, vol. 21, p. 084204.
7. Kotomin, E.A., Matrikov, Yu.A., Kuklja, M.M., Merkle, R., Roytburd, A., and Maier, J., First principles calculations of oxygen vacancy formation and migration in mixed conducting $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188, p. 1.
8. Wang, T.-H. and Searle, T.M., A rigid band model for recombination in a-Si alloys, *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 198, p. 280.

УДК 541.6+544.1

КИСЛОРОДНО-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ИЗОВАЛЕНТНО-ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ BaLaInO_4 ¹

© 2023 г. А. О. Бедарькова^{a, b, *}, П. В. Черемисина^{a, b}, Е. В. Абакумова^{a, b}, И. С. Федорова^b,
К. Г. Давлетбаев^{a, b}, Н. А. Тарасова^{a, b}, И. Е. Анимца^{a, b}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.o.galisheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

В работе изучена кислородно-ионная проводимость изовалентно-допированных сложных оксидов, характеризующихся структурой Раддлсдена–Поппера. Путем замещения в La-подрешетке впервые получен образец $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, исследованы его транспортные свойства. Приведена сравнительная характеристика результатов с данными для образцов, полученных ранее при изовалентном замещении в In-подрешетке BaLaInO_4 . Показано, что введение допанта приводит к росту вклада кислородно-ионной составляющей проводимости, а также к увеличению общей электропроводности вплоть до ~2 порядков величины.

Ключевые слова: структура Раддлсдена–Поппера, BaLaInO_4 , изовалентное допирование, кислород-ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857023040035, **EDN:** ANZTXH

ВВЕДЕНИЕ

Поиск сложнооксидных соединений с заданными свойствами, пригодных в качестве электродных и электролитных материалов в электрохимических устройствах, остается актуальным. В последние годы интерес многих ученых, занимающихся разработкой и созданием электродов, потенциально пригодных для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), сфокусирован на соединениях со структурой слоистых перовскитов. Одними из наиболее перспективных считаются сложные оксиды на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [1–5]. Можно предположить, что использование однотипных по структуре электродов и электролитов поможет решить одну из важных проблем при создании ТОТЭ. А именно, проблему их совместимости в электрохимическом устройстве.

Среди сложных оксидов, характеризующихся блочно-слоевой структурой Раддлсдена–Поппера и обладающих ионной проводимостью, известны соединения на основе LaSrInO_4 [6–10],

BaNdInO_4 [11–16] и BaLaInO_4 [17, 18]. Ранее нами установлено, что акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток BaLaInO_4 позволяет увеличить ионную проводимость до 1.5 порядка величины [19–21]. Данное явление было объяснено влиянием двух факторов: 1) концентрационного, а именно образованием дополнительных заряженных кислородных дефектов (кислородных вакансий и междоузельного кислорода в случаях акцепторного и донорного допирования соответственно); 2) геометрического, заключающегося в расширении межслоевого пространства в структуре, облегчающего транспорт заряженных частиц. Выявить доминирующий фактор удалось методом изовалентного допирования In-подрешетки BaLaInO_4 . Поскольку введение ионов того же заряда (Y^{3+} , Sc^{3+}) вместо In^{3+} не создает кислородных дефектов, то наблюдаемое увеличение значений проводимости (до 2 порядков величины для Y-допированных соединений) можно объяснить только влиянием геометрического фактора [22, 23]. Остается неясным, будут ли наблюдаемые закономерности проявляться при изовалентном допировании La-подрешетки BaLaInO_4 .

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

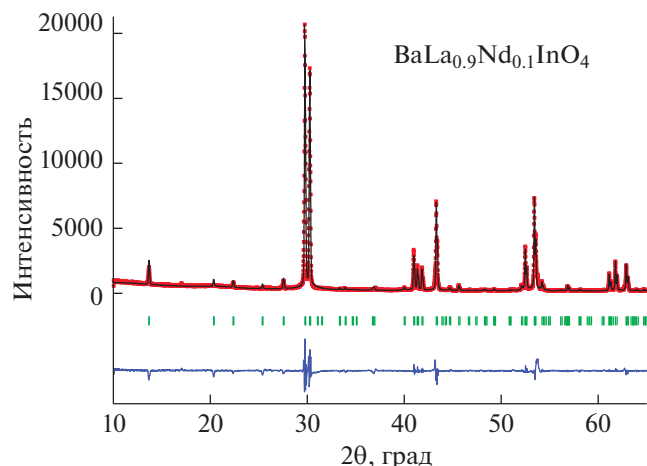


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, на которой показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе представлено исследование физико-химических свойств сложного оксида $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, полученного при изовалентном замещении части ионов La^{3+} на ионы Nd^{3+} . Проведена его рентгенофазовая аттестация, оценена морфология поверхности порошкового образца, исследованы транспортные свойства при варьировании внешних параметров окружающей среды (T , $p\text{O}_2$). Обобщены и сделаны выводы результатов исследования по изовалентному допированию сложного оксида BaLaInO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложного оксида $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ проводили твердофазным методом из предварительно осушенных оксидов и карбонатов соответствующих металлов на воздухе при ступенчатом повышении температуры. Отжиг проводили с 800 до 1300°C с шагом 100°C и выдержкой 24 ч при промежуточных перетираниях в агатовой ступке в среде этилового спирта.

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

Морфология порошкообразного образца была изучена с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Thermo Scientific “Phenom” Pharos.

Электропроводность исследуемого образца изучалась в атмосфере пониженной влажности

(“сухая атмосфера”). Необходимое значение влажности задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO_2 из воздуха с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для измерений электрических свойств образец $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ готовили в виде таблетки, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. Плотность образца составила ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Изучение электропроводности при варьировании температуры либо парциального давления кислорода в газовой фазе проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P. Измерения температурных зависимостей электропроводности проводили с предварительной изотермической выдержкой в течение 60 мин при 900°C и дальнейшим охлаждением до 300°C со скоростью 1°C/мин. Для варьирования парциального давления кислорода $p\text{O}_2$ в газовой фазе использовались кислородные насос и датчик из керамики Y-стабилизированного ZrO_2 . Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$ в атмосферах воздуха и аргона. Для расчетов брались значения сопротивления, полученные при фиксировании постоянства значений во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры сложного оксида $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ методом РФА показало, что образец был получен однофазным и являлся структурным недопированным BaLaInO_4 . Результаты полнопрофильного анализа $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ приведены на рис. 1.

Синтезированный образец характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой $Pbca$. Параметры и объем элементарной ячейки, полученные при обработке рентгенограммы, приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице также приведены данные, полученные ранее для образцов, полученных методом изовалентного допирования подрешетки индия в сложном оксиде BaLaInO_4 .

Несмотря на меньший ионный радиус Nd^{3+} относительно ионов La^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163 \text{ \AA}$ [24]), замещение части ионов лантана на неодим приводит к росту параметра a , параметры b и c при этом изменяются незначительно. Объем

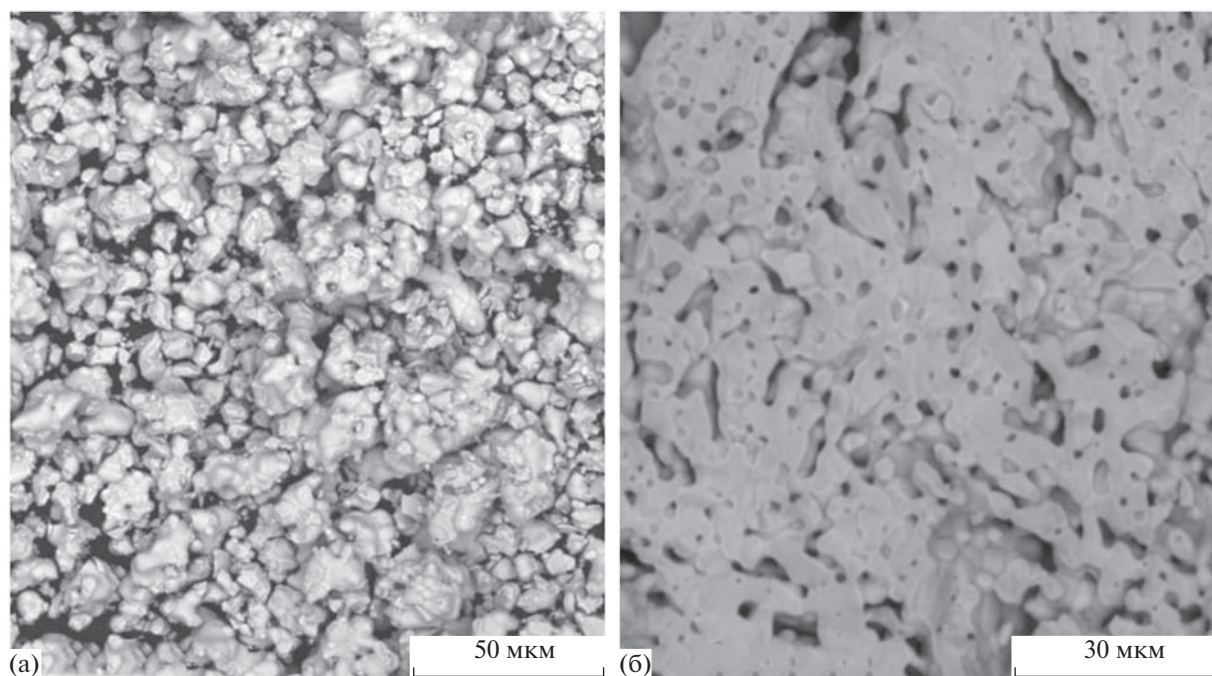
Таблица 1. Параметры и объем ячейки сложных оксидов BaLaInO_4 , $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22] и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23]

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	Объем ячейки, Å ³
BaLaInO_4	12.932(3)	5.906(0)	5.894(2)	450.19(5)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$	12.948(5)	5.907(2)	5.903(5)	451.55(7)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22]	12.951(9)	5.895(1)	5.883(2)	449.19(8)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23]	12.969(1)	5.937(9)	5.911(6)	455.24(7)

элементарной ячейки увеличивается. Подобная закономерность в увеличении параметра a наблюдалась также при изовалентном замещении в In-подрешетке для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22], где ионный радиус Sc^{3+} несколько меньше ионного радиуса In^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å, $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745$ Å [24]). Однако в этом случае наблюдалось уменьшение параметров b и c , и в целом объема элементарной ячейки. При изовалентном замещении Y^{3+} , характеризующегося большим по значению ионным радиусом, чем In^{3+} , происходило увеличение параметров и объема ячейки [23]. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что изовалентное замещение катионных подрешеток (La^{3+} , In^{3+}) сложного оксида BaLaInO_4 ионами различной природы, независимо от их радиуса, приводит к росту параметра a , т.е., к расширению межслоевого расстояния в блочно-слоевой структуре. Аналогичный эффект увеличения параметра a при введении иона-допанта меньшего радиуса

был выявлен для донорно-допированных сложных оксидов на основе BaLaInO_4 [18].

Изучение морфологии поверхности образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ было выполнено с использованием метода сканирующей электронной микроскопии совместно с энергодисперсионным анализом. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения порошка и скола керамического образца. Как видно, образец состоит из зерен неправильной округлой формы размером $\sim 3\text{--}5$ мкм, образующих агломераты размером до 15 мкм. В межзеренной области не выявлено примесных фаз. Соотношение катионов, полученное при ЭДС-анализе скола керамического образца, хорошо коррелирует со значениями, рассчитанными теоретически. Так, содержание Ba в образце составляет 33.3–33.6 ат. % (теор. 33.3 ат. %), содержание La 29.8–30.3 ат. % (теор. 30.0 ат. %), содержание Nd 2.9–3.2 ат. % (теор. 3.3 ат. %) и содержание In 33.2–33.7 ат. % (теор. 33.4 ат. %).

**Рис. 2.** СЭМ-изображения (а) поверхности порошка и (б) скола керамического образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$.

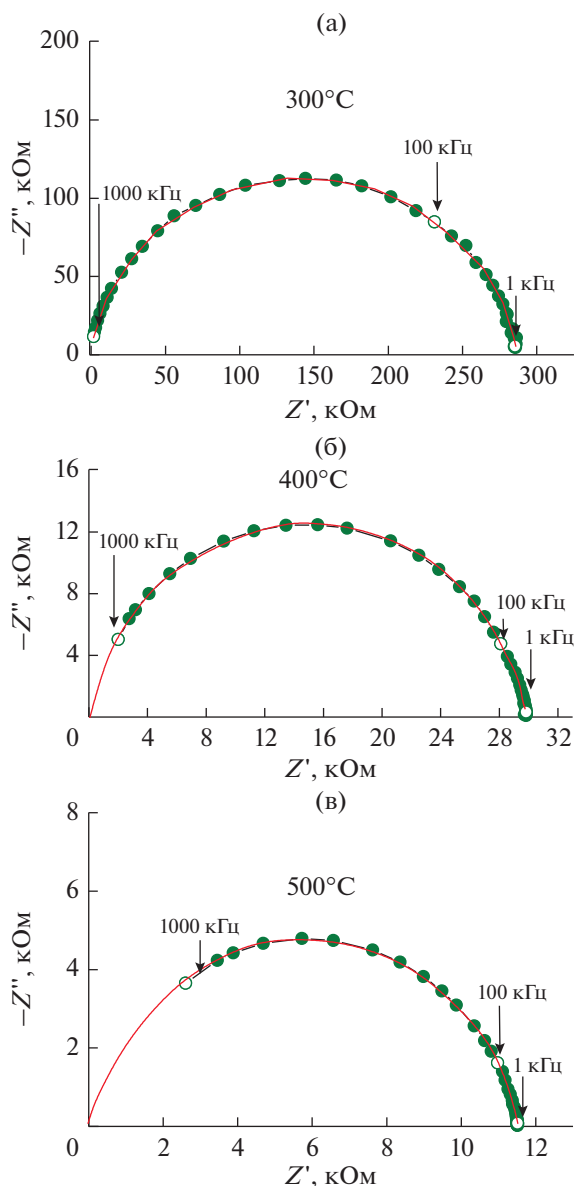


Рис. 3. Годографы импеданса для образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ в атмосфере сухого аргона при температурах (а) 300, (б) 400 и (в) 500°C.

Для того, чтобы исключить возможное влияние паров воды из атмосферы на общую проводимость образца, исследования электропроводности проводились в атмосфере с контролируемой влажностью. На рис. 3 приведены типичные годографы импеданса для состава $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ в атмосфере сухого аргона при температурах 300, 400 и 500°C. Для расчета величины электропроводности брали значения сопротивления, полученные при пересечении полуокружности, выходящей из нуля, с осью абсцисс.

Измерения температурных зависимостей общей электропроводности проводили при различ-

ных значения $p\text{O}_2$. Ранее было установлено, что сложный оксид BaLaInO_4 является смешанным ионно-электронным проводником на воздухе [25]. Исходя из этого, измерения электрических свойств проводились не только в атмосфере сухого воздуха ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм), но и в атмосфере сухого аргона ($p\text{O}_2 \sim 10^{-5}$ атм). На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности допированного $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ и недопированного BaLaInO_4 в атмосферах с различным $p\text{O}_2$, а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода.

Как видно, значения проводимости для Nd-допированного образца выше на ~ 1.5 порядка величины в атмосфере сухого воздуха по сравнению со значениями для недопированного BaLaInO_4 . В атмосфере сухого аргона (т.е., при пониженном значении $p\text{O}_2$, в условиях доминирования кислородно-ионной проводимости) различие в величинах проводимости достигает ~ 2 порядка величины в области низких температур. При этом допированный образец $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, как и недопированный, характеризуется смешанным ионно-электронным характером проводимости во всем исследуемом температурном интервале. Смешанный характер проводимости на воздухе (0.21 атм) также подтверждается наличием наклона на зависимостях электропроводности от парциального давления кислорода, представленных на рис. 4б и 4в. При этом значения, полученные в атмосфере сухого аргона, соответствуют точке на плато, отвечающего области кислородно-ионной проводимости. Иными словами, значения проводимости, полученные в атмосфере сухого аргона, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости.

На рис. 5 приведены температурные зависимости проводимости исследуемого соединения $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ в сравнении с образцами, полученными путем изовалентного допирования In-подрешетки BaLaInO_4 в атмосфере сухого воздуха (общая проводимость, рис. 4а) и в атмосфере сухого аргона (кислородно-ионная проводимость, рис. 4б). Из рисунка видно, как в случае допирования подрешетки индия, так и лантана, введение допанта приводило к росту значений электропроводности.

Используя данные проводимости, полученные для ранее исследованных изовалентно-допированных образцов в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона, был рассчитан вклад кислородно-ионной проводимости в общую проводимость при различных температурах (табл. 2). Доля кислородно-ионной проводимости была рассчитана как отношение значений проводимости в сухом аргоне к значениям проводимости, полученным в атмосфере сухого воздуха. Ошибка определения

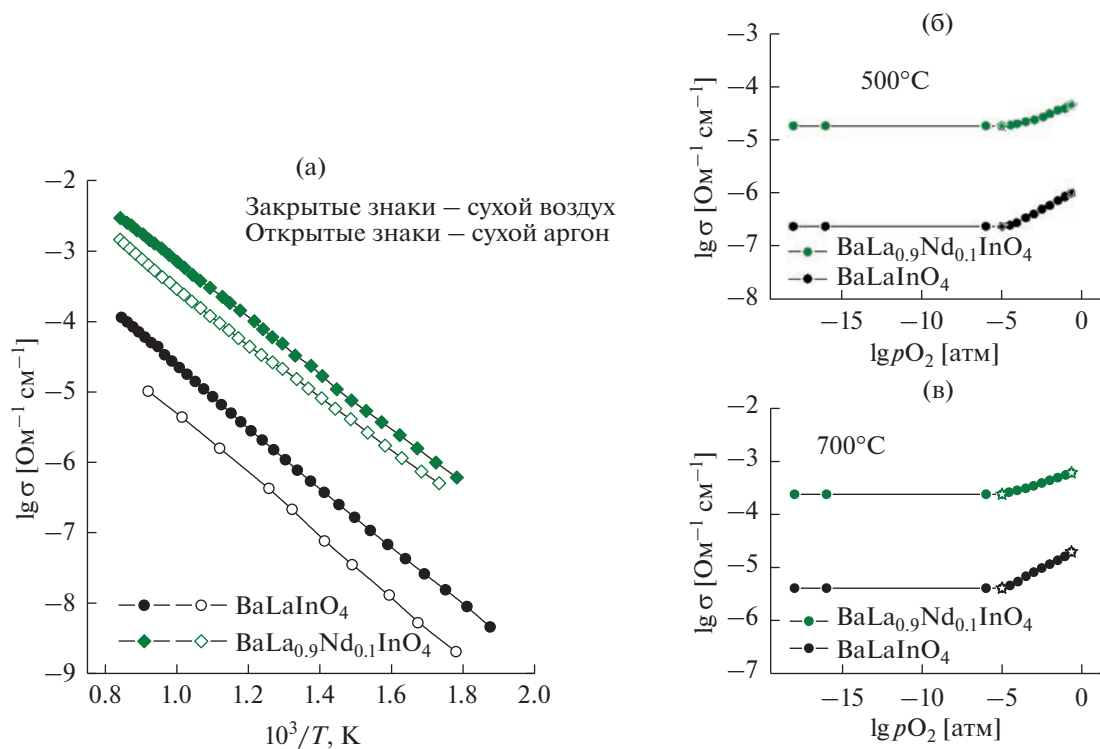


Рис. 4. (а) Температурные зависимости электропроводности для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода (закрытые знаки) и значения электропроводности, полученные при измерении температурных зависимостей (открытые знаки) при (б) 500 и (в) 700°C.

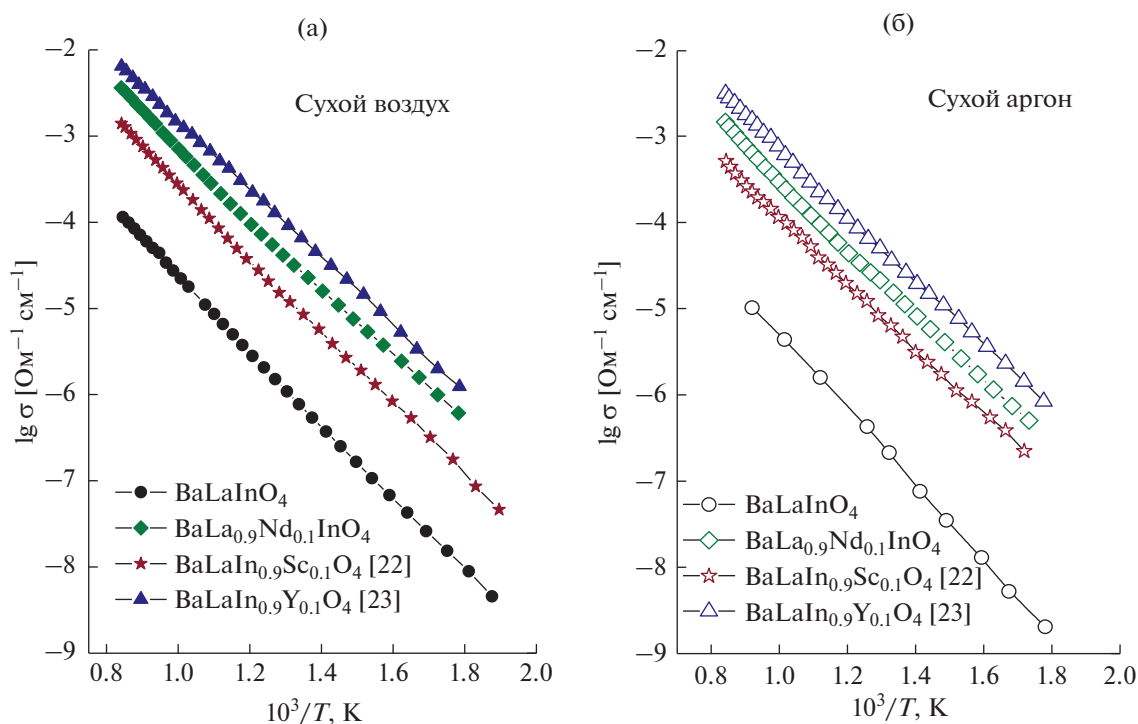


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости для BaLaInO_4 , $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22] и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23] в атмосферах сухого воздуха (а) и сухого аргона (б).

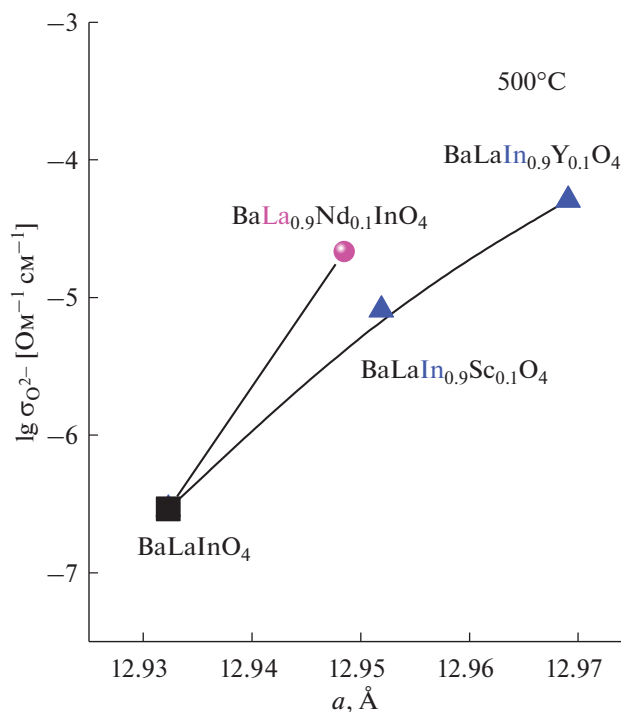


Рис. 6. Зависимость кислородно-ионной проводимости от параметра элементарной ячейки для составов BaLaInO_4 , $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$.

обусловлена погрешностью измерений методом электрохимического импеданса, которая составляет 0.3–0.5%

Для недопированного сложного оксида BaLaInO_4 доля кислородно-ионного переноса составляет 20% во всем температурном интервале. Изовалентное допирование в обеих подрешетках позволяет увеличить долю кислородно-ионного транспорта до 40% для Nd-допированного образца, и до 50% для Y-допированного. При этом для Sc-допированного образца доля кислородно-ионной проводимости возрастает с уменьшением температуры, достигая значения ~80%.

Таблица 2. Доля кислородно-ионной проводимости (%) для BaLaInO_4 и изовалентно-допированных соединений на его основе в сухом воздухе

Состав	900°C	500°C	300°C
BaLaInO_4	20%	20%	20%
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$	40%	40%	40%
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22]	35%	60%	80%
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23]	50%	50%	50%

Используя ранее полученные данные по общей электропроводности для образцов $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22] и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23], были рассчитаны значения кислородно-ионной проводимости. На рис. 6 приведена зависимость значений кислородно-ионной проводимости от параметра a .

Несмотря на природу иона-допанта и тип подрешетки, наблюдается закономерность увеличения кислородно-ионной проводимости с ростом параметра a элементарной ячейки, т.е. с увеличением межслоевого расстояния в структуре Раддлсдена–Поппера. В целом, можно заключить, что изовалентное допирование является перспективным методом для улучшения электротранспортных характеристик блочно-слоевых сложных оксидов на основе BaLaInO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено изовалентное допирование ионами Nd^{3+} La-подрешетки сложного оксида BaLaInO_4 . Образец состава $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ был получен однофазным и являлся изоструктурным недопированному образцу. Несмотря на меньший радиус Nd, происходит увеличение параметра a , что коррелирует с ранее полученными результатами по изовалентному допированию In-подрешетки BaLaInO_4 . Полученный $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$, как и BaLaInO_4 , является смешанным (ионно-электронным) проводником, при этом значения электропроводности допированного образца выше на ~1.5 порядка величины. Установлено, что изовалентное допирование обеих катионных подрешеток (La^{3+} , In^{3+}) BaLaInO_4 увеличивает долю кислородно-ионного транспорта с 20 до 60% при 500°C. Геометрический фактор, т.е. увеличение межслоевого расстояния в блочно-слоевой структуре, является значимым фактором при увеличении кислородно-ионной проводимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 22-79-10003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarutin, A., Gorshkov, Yu., Bainov, A., Vdovin, G., Vylkov, A., Lyagaeva, J., and Medvedev, D., Barium-doped nickelates $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as promising electrode materials for protonic ceramic electrochemical cells, *Ceramics Int.*, 2020, vol. 46, p. 24355.

2. Tarutin, A., Lyagaeva, J., Farlenkov, A., Plaksin, S., Vdovin, G., Demin, A., and Medvedev, D., A Reversible Protonic Ceramic Cell with Symmetrically Designed $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Electrodes: Fabrication and Electrochemical Features, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 118.
3. Bassat, J.M., Burriel, M., Wahyudi, O., Castaing, R., Ceretti, M., Veber, P., Weill, I., Villesuzanne, A., Grenier, J.C., and Paulus, W., Anisotropic oxygen diffusion properties in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 26466.
4. Lee, D., Grimaud, A., Crumlin, E.J., Mezghani, K., Habib, M.A., Feng, Z.X., Hong, W.T., Biegalski, M.D., Christen, H.M., and Shao-Horn, Y., Strain influence on the oxygen electrocatalysis of the (100)-oriented epitaxial $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ thin films at elevated temperatures, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 18789.
5. Boehm, E., Bassat, J.M., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J.C., and Stevens, P., Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2717.
6. Troncoso, L., Alonso, J.A., and Aguadero, A., Low activation energies for interstitial oxygen conduction in the layered perovskites $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{InO}_{4+\delta}$, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 17797.
7. Troncoso, L., Mariño, C., Arce, M.D., and Alonso, J.A., Dual Oxygen Defects in Layered $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+\delta}$ ($x = 0.2, 0.3$) Oxide-Ion Conductors: A Neutron Diffraction Study, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1624.
8. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M., and Nakata, Sh., Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-\delta}$, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, p. 53.
9. Troncoso, L., Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., and Aguadero, A., Introduction of interstitial oxygen atoms in the layered perovskite $\text{LaSrIn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ system ($\text{B} = \text{Zr}, \text{Ti}$), *Solid State Ionics*, 2015, vol. 282, p. 82.
10. Troncoso, L., Arce, M.D., Fernández-Díaz, M.T., Mogni, L.V., and Alonso, J.A., Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+\delta}$, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
11. Fujii, K., Esaki, Y., Omoto, K., Yashima, M., Hoshikawa, A., Ishigaki, T., and Hester, J.R., New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials NdBaInO_4 , *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 2488.
12. Fujii, K., Shiraiwa, M., and Esaki, Y., Improved oxide-ion conductivity of NdBaInO_4 by Sr doping, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11985.
13. Ishihara, T., Yan, Yu, Sakai, T., and Ida, Sh., Oxide ion conductivity in doped NdBaInO_4 , *Solid State Ionics*, 2016, vol. 288, p. 262.
14. Yang, X., Liu, Sh., Lu, F., Xu, J., and Kuang, X., Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite NdBaInO_4 -Based Mixed Conductors, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 6416.
15. Fujii, K. and Yashima, M., Discovery and development of BaNdInO_4 – A brief review, *J. Ceram. Soc. JAPAN*, 2018, vol. 126, p. 852.
16. Zhou, Yu, Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J.F., Mogni, L.V., and Skinner, S.J., Protonic Conduction in the BaNdInO_4 Structure Achieved by Acceptor Doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
17. Korona, D.V., Obrubova, A.V., Kozlyuk, A.O., and Animitsa, I.E., Hydration and Proton Transport in $\text{BaCa}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($x = 0.1$ and 0.2) Phases with Layered Structure, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92, p. 1727.
18. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped BaLaInO_4 with Ruddlesden–Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
19. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ with Ruddlesden–Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
20. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO_4 through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
21. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on BaLaInO_4 , *Solid State Comm.*, 2021, vol. 323, p. 14093.
22. Tarasova, N.A., Galisheva, A.O., Animitsa, I.E., and Lebedeva, E.L., Oxygen-ion and proton transport in Sc-doped layered perovskite BaLaInO_4 , *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1008.
23. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., Anokhina, I., Gilev, A., and Cheremisina, P., Novel mid-temperature $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ doped proton conductors based on the layered perovskite BaLaInO_4 , *Ceramics Int.*, vol. 48, p. 15677.
24. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, p. 751.
25. 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, p. 114.

УДК 541.6+544.1

ИОННЫЙ (O^{2-} и H^+) ТРАНСПОРТ В КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}^1$

© 2023 г. А. В. Егорова^{a, b, *}, К. Г. Белова^{a, b}, Н. В. Лакиза^b, И. Е. Анимица^{a, b}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. Первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: OAV-hn@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Настоящая работа посвящена исследованию природы проводимости перовскитных фаз состава $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$). Фазы были синтезированы по керамической технологии в температурном режиме 700–1400°C. Структура образцов $La_2InZnO_{5.5}$ и $La_2ScZnO_{5.5}$ – ромбическая, в то время как образец $La_2AlZnO_{5.5}$ кристаллизуется в кубической сингонии. Изучена электропроводность образцов $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$) как функция температуры (200–900°C), парциального давления кислорода и влажности воздуха. Установлено, что на воздухе сложные оксиды обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад (p -тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. При температурах ниже 500°C фазы проявляют доминирующий кислород-ионный транспорт. Во влажной атмосфере Sc^{3+} - и In^{3+} -образцы способны к диссоциативному растворению воды из газовой фазы и формированию протонных дефектов. В образце $La_2AlZnO_{5.5}$ значимый протонный перенос не реализуется. Проведено обсуждение парциальных проводимостей σ_{H^+} , $\sigma_{O^{2-}}$, σ_h в широкой области температур и pO_2 .

Ключевые слова: перовскит, электролиты, парциальные проводимости, протонный перенос, кислород-ионный транспорт

DOI: 10.31857/S0424857023040059, EDN: AOCERQ

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых функциональных материалов с целью использования их в различных электрохимических устройствах не теряет своей актуальности. Важное место среди таких перспективных материалов занимают сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Структура перовскита является толерантной к различного рода замещениям, что позволяет создать кислородный дефицит и, соответственно, увеличить кислород-ионную проводимость. Как известно, наличие кислородных вакансий в соединениях со структурой перовскита $ABO_3 - \delta$ обеспечивает возможность переноса ионов кислорода в сухой атмосфере и транспорта протонов в атмосфере с высоким парциальным давлением паров воды. Традиционно вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта, однако, кроме примесного типа разупорядочения, существуют и

другие способы организации кислородного дефицита. Например – структурная разупорядоченность кислородной подрешетки, которая может быть организована при создании многоподрешеточных структур, типа $AA'BV'O_6 - \delta$. При определенных соотношениях размеров и зарядов катионов А- и В-подрешеток вакансии кислорода могут распределяться статистически и, как следствие, обладать высокой подвижностью, что делает эти фазы интересными для исследования.

Наиболее изучены в этом отношении перовскиты со щелочноземельным металлом в А-под-

решетке – $A^{+2}B_{0.5}B'_{0.5}O_3 - \delta$. В результате размещения двух типов катионов в В-подрешетке в соотношении 1 : 1 с вариациями зарядов 1 + 5, 2 + 4, 3 + 3 в структуре появляется 1/12 вакантных кислородных позиций. Кислород-дефицитные фазы на их основе хорошо известны и хорошо изучены [1–4]. Для этих соединений характерен преимущественно транспорт ионов кислорода при высоких температурах и перенос протонов при низких температурах во влажной атмосфере. К сожалению

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

нию, присутствие щелочноземельного металла может негативно влиять на химическую стабильность таких материалов [5].

Одновременно с этим появляется направление в материаловедении, связанное с разработкой новых перовскитов на основе трехзарядных катионов $A^{3+}B^{3+}O_3$. В этой области наиболее известны лантансодержащие перовскиты $LaMe^{+3}O_3$ [6–8]. В связи с этим, исследовательский интерес может быть направлен на создание новых перовскитоподобных фаз со структурным разупорядочением кислородной подрешетки при усложнении состава В-подрешетки, например $La_2Me^{+3}Me^{+2}O_{5.5}$.

Ранее в работах [9–11] были синтезированы кислород-дефицитные фазы составов $La_2AlZnO_{5.5}$, $La_2ScZnO_{5.5}$ и $La_2InZnO_{5.5}$, где в качестве второго В-катиона используется двухзарядный элемент цинк. Введение цинка в структуру способствовало получению керамики высокой плотности, увеличению электропроводности относительно базовых составов, а также сохранению химической устойчивости материалов. Однако в этих работах транспортные свойства материалов были исследованы без разделения общей электропроводности на парциальные вклады. Кроме того, не было проведено изучение процессов гидратации и, соответственно, не была определена величина протонной проводимости. Поэтому в настоящей работе был осуществлен синтез фаз состава $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$), установлены концентрация и природа протон-содержащих групп в исследуемых фазах, а также проведено комплексное исследование транспортных характеристик при варьировании T , pH_2O , pO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазный синтез образцов состава $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$) был проведен из оксидов La_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , Sc_2O_3 , In_2O_3 (все “ос. ч.”). Перед взятием навесок исходные реагенты были предварительно прокалены. Оксид La_2O_3 отжигали при $1100^\circ C$ в течение 3 ч для удаления поверхностных основных карбонатов [12]. Остальные оксиды прокаливали для удаления адсорбционной влаги при $500^\circ C$ в течение 3 ч. После термообработки оксиды охлаждали в эксикаторе, навески взвешивали в бюксах известной массы на аналитических весах (Sartorius AG, Германия) с точностью ± 0.0001 г. Шихту перетирала в среде этилового спирта в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) в течение 1 ч.

Синтез образцов составов $La_2AlZnO_{5.5}$ (**LAZ**), $La_2ScZnO_{5.5}$ (**LSZ**) и $La_2InZnO_{5.5}$ (**LIZ**) проводили в алундовых тиглях на воздухе в температурном интервале 700 – $1400^\circ C$ с изотермическими выдержками 24 ч через каждые $100^\circ C$. После каждой

стадии отжига образцы перетирала в шаровой мельнице в среде этилового спирта.

Фазовый состав полученных образцов контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку рентгенограмм вели при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении, напряжение 40 кВ, ток 40 мА, экспозиция 1 с. Уточнение структуры проводили с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf Suite и графического инструментария WinPLOTR.

Процессы гидратации исследовали методом термогравиметрии (ТГА). Съемку вели на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) в режиме нагрева со скоростью $10^\circ C/мин$ при температурах 30 – $1000^\circ C$ в атмосфере аргона. Для исследований образцы предварительно обрабатывали во влажном воздухе ($pH_2O = 2 \times 10^{-2}$ атм) при медленном охлаждении от 1000 до $200^\circ C$ со скоростью $1^\circ C/мин$ с целью получения гидратированных форм образцов. Углекислый газ из воздуха удалялся продувкой через раствор щелочи.

Инфракрасные спектры (ИК) предварительно гидратированных образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в диапазоне частот 1000 – 4000 cm^{-1} методом диффузного отражения.

Для исследования электрических свойств синтезированные образцы компактировали в виде таблеток на ручном прессе (LabTools, Россия) под давлением 60 МПа. Спекание таблеток проводили при верхней температуре синтеза в течение 24 ч. Относительная плотность образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составила 95 – 98% . Далее, на торцевые поверхности таблеток жгали платиновые электроды при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 ч.

Электропроводность измеряли в двухконтактной ячейке методом электрохимического импеданса с использованием измерителя параметров импеданса “Elins Z-1000P” (Elins, Россия) в частотном интервале 100 Гц– 1 МГц в режиме охлаждения от 1000 до $300^\circ C$ со скоростью $2^\circ C/мин$. Обработку полученных данных проводили с использованием программы ZView.

Электрические измерения проводили при варьировании T , pH_2O и pO_2 . Парциальное давление кислорода задавали по методике, описанной в работах [10, 11].

Парциальное давление паров воды при исследованиях задавали циркуляцией воздуха (предварительно удалялся CO_2): 1) через осушающий реагент (порошок P_2O_5) – для сухой атмосферы ($pH_2O = 3 \times 10^{-5}$ атм); 2) через насыщенный раствор KBr – для влажной атмосферы ($pH_2O = 2 \times$

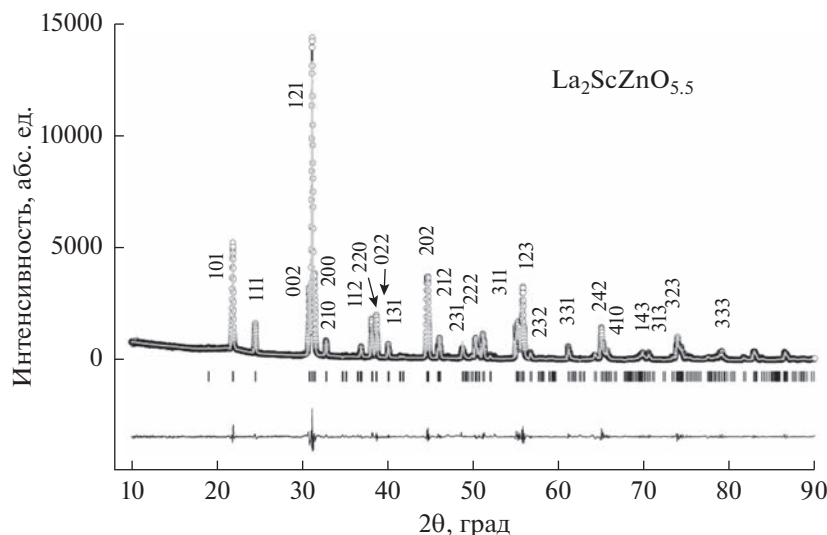


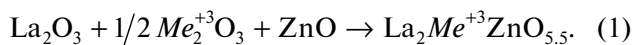
Рис. 1. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные рентгеновские профили; угловые положения рефлексов для фазы $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ показаны штрихами.

$\times 10^{-2}$ атм). Контроль $p\text{H}_2\text{O}$ осуществляли датчиком влажности Honeywell ННН-3610.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и аттестация структуры

Синтез образцов составов $\text{La}_2\text{Me}^{+3}\text{ZnO}_{5.5}$ ($\text{Me}^{+3} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$) проводили в соответствии с твердофазной реакцией:



Установлено, что фазы $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ и $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ обладают ромбической структурой. На рис. 1 показан пример обработки рентгенограммы образца $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$.

Образец $\text{La}_2\text{AlZnO}_{5.5}$ кристаллизуется в кубической сингонии. Важно отметить, что для матричного перовскита LaAlO_3 кубическая модификация не стабильна на воздухе [13, 14], однако введение в структуру цинка стабилизировало кубическую структуру. Рассчитанные параметры

ячейки для полученных образцов представлены в табл. 1. Результаты уточнения структуры согласуются с данными работ [9–11]. Из табл. 1 видно, что при увеличении размера В-катиона закономерно увеличиваются псевдокубический параметр ячейки, объем и свободный объем решетки.

Процессы гидратации

Термогравиметрические исследования были выполнены на предварительно гидратированных образцах *LAZ*, *LSZ* и *LIZ*. На рис. 2 показаны ТГ-кривые полученных образцов. Данные приведены в пересчете числа молей воды на формульную единицу вещества.

На рис. 2 видно, что образец $\text{La}_2\text{AlZnO}_{5.5}$ не способен к гидратации, в то время как образцы *LSZ* и *LIZ* проявляют близкие степени гидратации ~ 0.35 моль H_2O . На ТГ-кривой скандийсодержащего образца наблюдается одна ступень потери массы при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$. Для образца $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ удаление воды происходит в две ста-

Таблица 1. Параметры, объем решетки и свободный объем для фаз *LAZ*, *LSZ* и *LIZ*

Фаза	$r(\text{Me}^{3+})$, Å	Пр. гр	Параметры решетки			$*V_{\text{яч}}$, Å ³	$**\tilde{a}$, Å	$***V_{\text{св}}$, Å ³
			a , Å	b , Å	c , Å			
<i>LAZ</i>	0.535	<i>Pm3m</i>	3.793(2)			54.58	3.793(2)	14.55
<i>LSZ</i>	0.745	<i>Pnma</i>	5.796(5)	8.101(9)	5.683(4)	66.73	4.056(1)	26.15
<i>LIZ</i>	0.800	<i>Pnma</i>	5.941(2)	8.217(1)	5.723(7)	69.86	4.118(5)	29.08

* Приведенный $V_{\text{яч}}$, определенный как $V_{\text{яч}} = a \times b \times c/Z$, где Z – количество формульных единиц, для пр. гр. *Pm3m* $Z = 1$, для пр. гр. *Pnma* $Z = 4$.

** Псевдокубический параметр ячейки, рассчитанный как корень третьей степени из объема ячейки, $\tilde{a}^3 = *V_{\text{яч}}$.

*** Свободный объем решетки определяется вычитанием объема атомов в формульной единице из объема элементарной ячейки, деленного на Z .

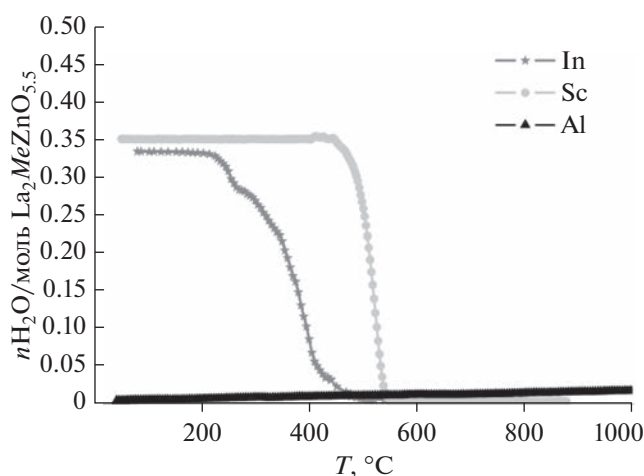


Рис. 2. ТГ-кривые гидратированных образцов $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$).

дии в температурном интервале 250–500°C. Различие в термической устойчивости кислородно-водородных групп свидетельствует, вероятно, об их энергетической неэквивалентности.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было установлено наличие протон-содержащих групп в гидратированных исследуемых составах, а также была идентифицирована их природа. ИК-спектры гидратированных образцов $La_2InZnO_{5.5}$ и $La_2ScZnO_{5.5}$ представлены на рис. 3.

На ИК-спектрах образцов присутствуют полосы в интервале частот ~ 1409 – 1490 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям гидроксо-групп ($\delta M-O-H$). Полос, относящихся к колебаниям H_2O ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$) и H_3O^+ ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$), не наблюдалось.

В области валентных колебаний связей $O-H$ на ИК-спектрах образца **LIZ** присутствует широкая полоса (2800 – 3550 см^{-1}), которая может быть представлена двумя компонентами (3240 и 3040 см^{-1}). Такая неоднородность сигнала может быть обусловлена наличием OH^- -групп с различным кристаллографическим положением и, соответственно, с разной степенью их участия в водородных связях. Для ИК-спектров образца состава $La_2ScZnO_{5.5}$ наблюдается одна полоса валентных колебаний связей $O-H$ (3260 см^{-1}). Таким образом, эти данные полностью коррелируют с результатами термогравиметрии.

С квазихимической точки зрения взаимодействие исследуемых фаз с парами воды может быть записано как:



где $O_O^\times$ – кислород в регулярной позиции, $V_O^\times$ – структурная вакансия кислорода, OH_O' – протон,

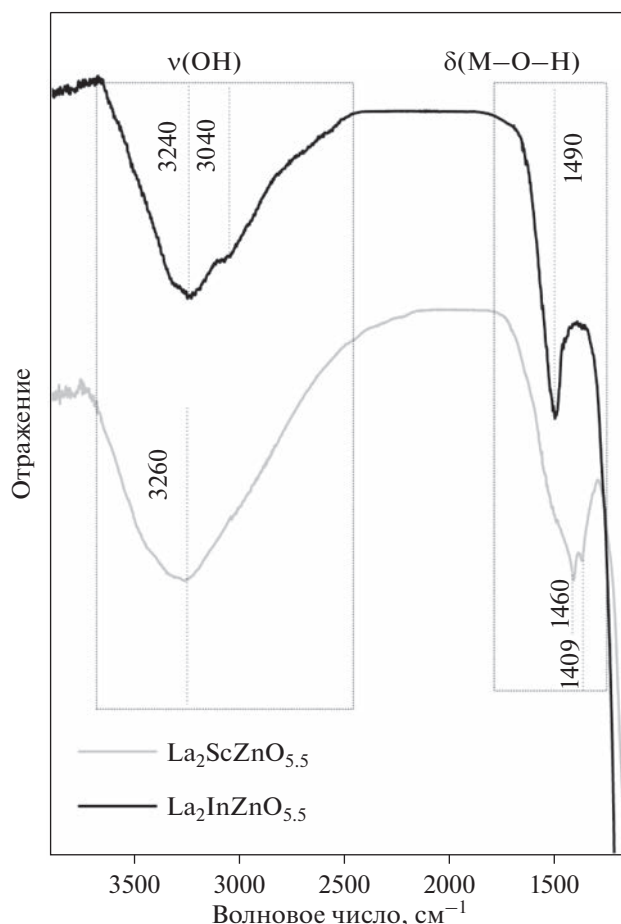


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных образцов $La_2ScZnO_{5.5}$ и $La_2InZnO_{5.5}$.

локализованный на кислороде, стоящем в регулярной позиции, OH_i' – протон, локализованный на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию.

Так как концентрации кислородных вакансий номинально одинаковы для исследуемых фаз $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$), то возможно было ожидать одинаковые степени гидратации. Как известно, концентрация протонных дефектов зависит от ряда факторов, в том числе от особенностей кристаллической структуры. Образец $La_2AlZnO_{5.5}$ обладает малым объемом элементарной ячейки ($V_{яч} = 54.58\text{ \AA}^3$) в сравнении с ромбическими $La_2ScZnO_{5.5}$ ($V_{яч} = \sim 66.73\text{ \AA}^3$) и $La_2InZnO_{5.5}$ ($V_{яч} = \sim 69.86\text{ \AA}^3$) и меньшим свободным объемом. С кристаллографической точки зрения, при взаимодействии оксида с парами воды происходит заполнение вакансий кислорода и достраивание координационных полиэдров $[BO_4]$ до октаэдра при участии OH^- -групп в координации. Очевидно, что для фазы $La_2AlZnO_{5.5}$ энергетически более предпочтительно сохранение тетраэдрического

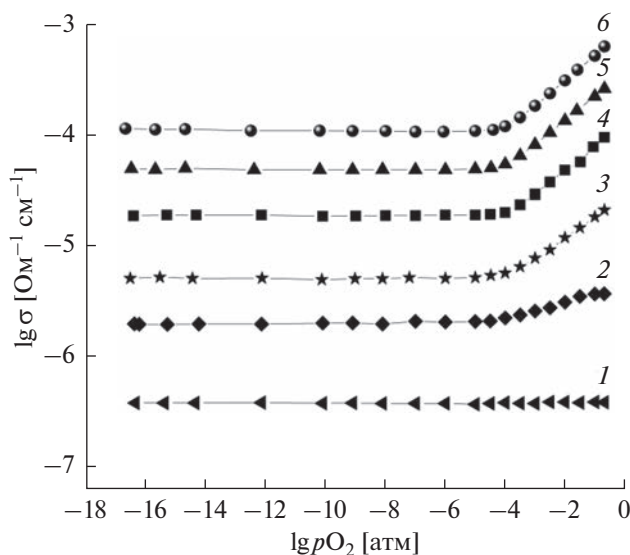


Рис. 4. Изотермы проводимости в зависимости от pO_2 в сухой атмосфере для образца LSZ при T , °C: 400 (1), 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5) и 900 (6).

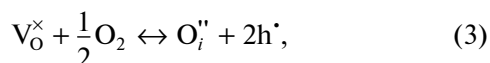
координационного окружения $[BO_4]$, и реализация октаэдрической координации не происходит ввиду геометрических затруднений.

Электрические свойства

Дифференциация общей проводимости на парциальные вклады в сухой атмосфере была ранее сделана для соединений $La_2AlZnO_{5.5}$ [10] и $La_2InZnO_{5.5}$ [11]. В настоящей работе проведено разделение общей электропроводности для скандийсодержащего образца $La_2ScZnO_{5.5}$. Также были измерены зависимости электропроводности от pO_2 во влажной атмосфере для всех образцов $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$).

Изотермы проводимости образца $La_2ScZnO_{5.5}$ в зависимости от парциального давления кислорода в сухой атмосфере показаны на рис. 4.

В области $pO_2 < 10^{-4}$ атм при температурах выше 500 °C на изотермах электропроводности образцов наблюдается область электролитической проводимости, которая выглядит как плато (независимость электропроводности от парциального давления кислорода). В области высоких парциальных давлений кислорода ($pO_2 > 10^{-4}$ атм) на кривых наблюдается положительный наклон, что свидетельствует о появлении электронного вклада p -типа. Вклад проводимости p -типа появляется в соответствии с квазихимическим уравнением при участии структурных вакансий кислорода:



где $V_O^{\times}$ — структурная вакансия кислорода, $h^{\cdot}$ — дырка, O_i'' — кислород на месте структурной вакансии кислорода.

При температуре 400 °C проводимость исследуемого образца не зависит от парциального давления кислорода, что свидетельствует о доминировании ионного переноса во всей исследованной области pO_2 .

Из полученных данных $\sigma-pO_2$ были проведены расчеты вкладов парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для образца $La_2ScZnO_{5.5}$. Ионные числа переноса будут обсуждены ниже в сравнении с $t_{\text{ион}}$ во влажной атмосфере.

На рис. 5а показано разделение общей электропроводности на парциальные вклады: ионный ($E_a = 0.80$ эВ) и электронный ($E_a = 1.37$ эВ). Как видно, в исследуемом образце LSZ ионный перенос преобладает при температурах ниже 500 °C в сухой атмосфере.

Обобщая полученные данные с результатами исследования O^{2-} -проводимости $La_2AlZnO_{5.5}$ [10] и $La_2InZnO_{5.5}$ [11], можно заключить, что в сухом воздухе для всех составов ионный перенос преобладает при температурах ниже 500 °C.

На рис. 5б приведено сравнение ионных проводимостей соединений LAZ , LSZ и LIZ . При температурах ниже 500 °C значения электропроводностей близки. Различия увеличиваются с увеличением температуры, что объясняется разницей в энергиях активации. Для ромбических фаз $La_2ScZnO_{5.5}$ и $La_2InZnO_{5.5}$ разница в значениях проводимостей может быть объяснена различиями свободного объема ячейки (табл. 1). Значение $V_{\text{св}}$ для индийсодержащего образца больше, как следствие, ионная проводимость выше. Образец состава $La_2AlZnO_{5.5}$, с одной стороны, характеризуется небольшим свободным объемом, но, в то же время, кристаллизуется в более симметричной кубической сингонии. Как известно, фазы с более высокими симметриями характеризуются более высокими ионными проводимостями. Для таких структур реализуются близкие расстояния М—О, соответственно, все направления миграции равновероятны, вследствие чего для кубической симметрии характерна высокая подвижность ионов. Таким образом, кристаллохимические особенности фазы $La_2AlZnO_{5.5}$ благоприятны для кислород-ионного транспорта.

Для фаз LAZ , LSZ и LIZ были проведены исследования электропроводности при варьировании парциального давления кислорода в атмосфере с повышенной влажностью ($pH_2O = 2 \times 10^{-2}$ атм). На рис. 6 приведены изотермы проводимости в зависимости от pO_2 в интервале температур 400–700 °C в сухой и во влажной атмосферах.

На графике 6а видно, что при смене влажности изотермы образца LAZ не претерпевают никаких

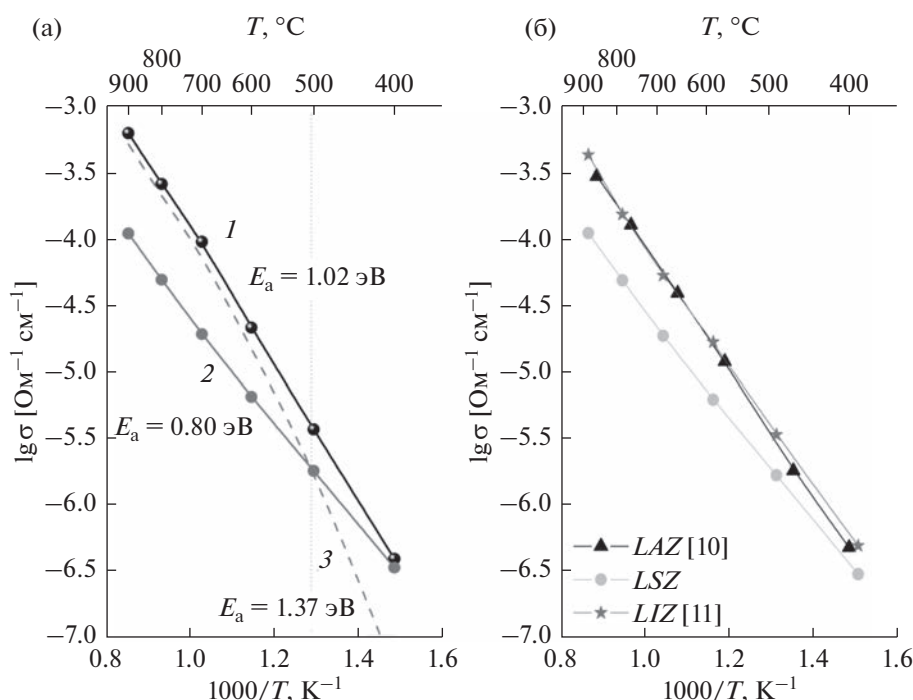


Рис. 5. (а) Температурные зависимости общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей для образца *LSZ* в сухой атмосфере. (б) Политермы O^{2-} -ионных проводимостей образцов $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$).

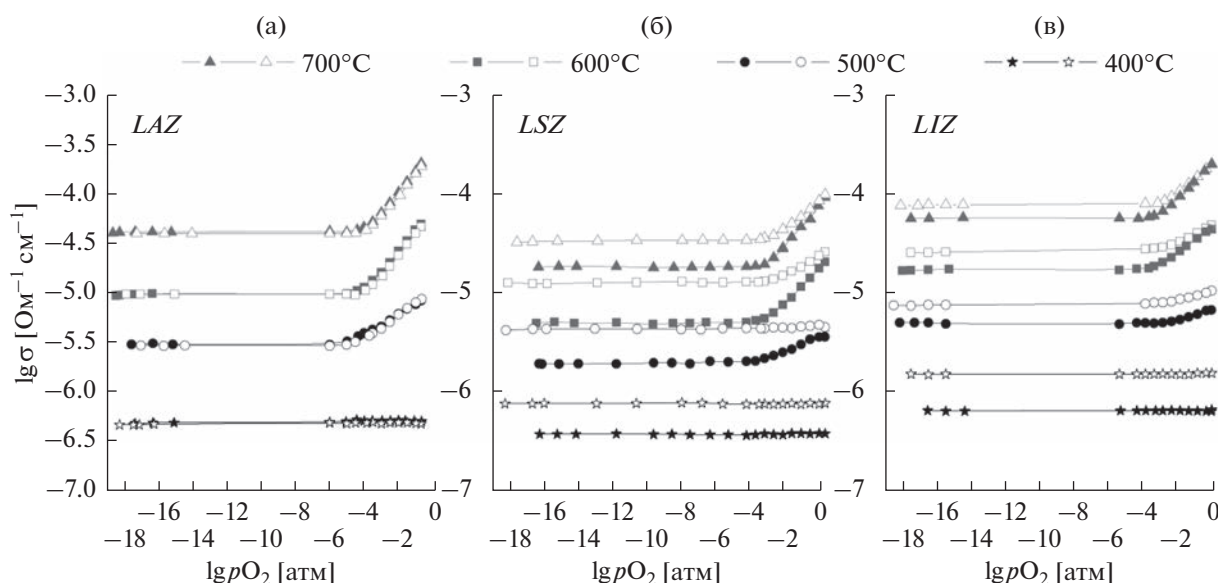


Рис. 6. Изотермы проводимости в зависимости от парциального давления кислорода в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах при 400–700°C для образцов $La_2Me^{3+}ZnO_{5.5}$: Al^{3+} (а), Sc^{3+} (б), In^{3+} (в).

изменений, что свидетельствует о том, что в системах, содержащих алюминий, значимый протонный перенос не реализуется.

В области температур $T > 600^\circ C$ влажность атмосферы не оказывает влияния на величину общей электропроводности образцов *LSZ* (рис. 6б) и *LIZ* (рис. 6в). При понижении температуры для образцов *LSZ* и *LIZ* наблюдается тенденция к

снижению положительного наклона в области высоких pO_2 и увеличению проводимости при расширении области электролитической проводимости. Рост общей и ионной электропроводности у этих фаз при смене влажности доказывает появление дополнительных подвижных ионных носителей заряда – протонов (H^+), согласно уравнению (2).

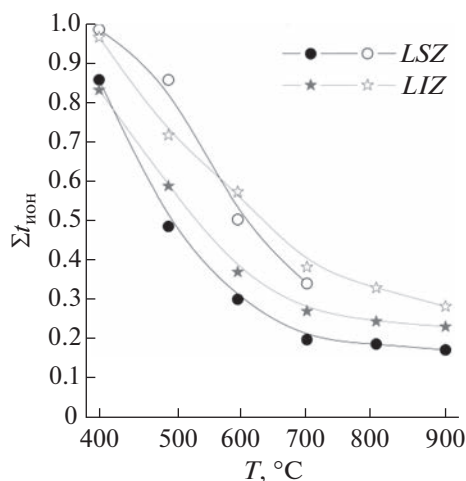


Рис. 7. Ионные числа переноса для соединений $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ и $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах.

На рис. 7 показаны температурные зависимости ионных чисел переноса для скандиевого и индиевого образцов.

На графике видно, что рассчитанные ионные числа переноса увеличиваются с уменьшением температуры. Во влажной атмосфере значения ионных чисел переноса выше, чем в сухой, вследствие появления вклада протонных носителей заряда в структуре образца при смене влажности. Ниже $\sim 500^\circ\text{C}$ фазы проявляют доминирующий кислород-ионный транспорт (сухая атмосфера),

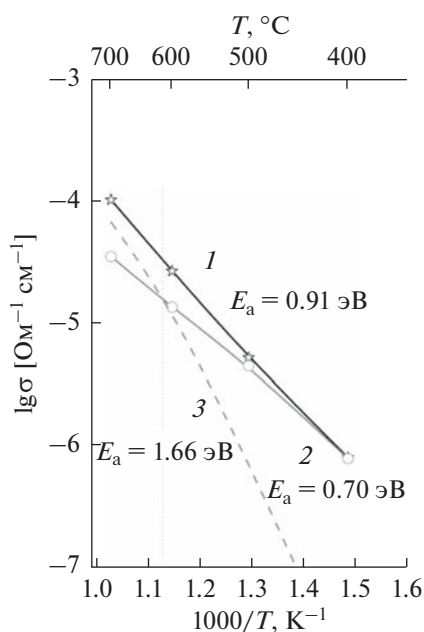


Рис. 8. Температурные зависимости общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей для образца LSZ во влажной атмосфере.

и ниже 600°C фазы проявляют доминирующий протонный транспорт (влажная атмосфера).

На рис. 8 приведены температурные зависимости парциальных проводимостей во влажной атмосфере для образца $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$.

На рисунке видно, что ионный перенос для $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ во влажной атмосфере начинает доминировать при температурах ниже 625°C , поскольку в структуре появляются высокоподвижные протонные дефекты и реализуется протонная проводимость. Для соединений $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ и $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ были рассчитаны значения протонной проводимости (рис. 9). Оценочные расчеты протонной проводимости были сделаны, исходя из предположения, что уровень кислородно-ионной проводимости в атмосферах с различной влажностью не меняется:

$$\sigma_{\text{H}^+} = (\sigma_{\text{ион}})^{\text{влаж}} - (\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}, \quad (4)$$

где σ_{H^+} — расчетная протонная проводимость, $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{влаж}}$ — ионная проводимость во влажной атмосфере, $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}$ — ионная проводимость в сухой атмосфере.

Как видно на графике, значения протонной проводимости довольно близкие, что объясняется близкими концентрациями протонов (в соответствии с ТГ-исследованиями).

Таким образом, в соединениях $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ и $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ присутствует одинаковое количество вакансий кислорода, соответственно, наблюдаются близкие концентрации образующихся протонных дефектов. Следовательно, уровень протонной проводимости в исследуемых образцах сопоставим. Близкие значения энергии активации ~ 0.5 эВ позволяют предполагать преимущественно прыжковый механизм переноса прото-

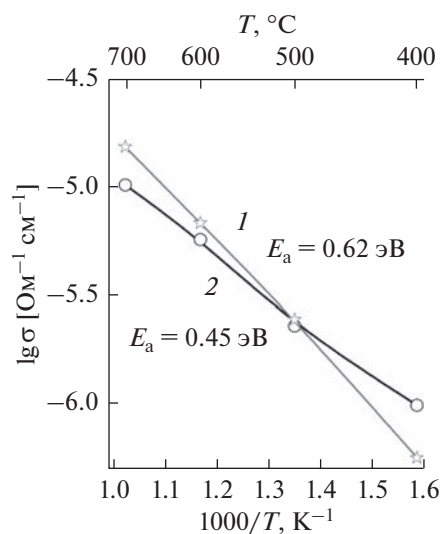


Рис. 9. Политермы протонной проводимости для образцов LSZ (1) и LIZ (2).

нов (механизм Гроттхуса) [15]. Однако обе фазы характеризуются разными значениями $E_a = 0.45$ эВ для *LIZ*, и $E_a = 0.62$ эВ для *LSZ*, поэтому протонная проводимость фазы *LIZ* при низких температурах выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом твердофазного синтеза получены кислород-дефицитные перовскиты состава $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ ($Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$). Изучена структура этих образцов: образец *LAZ* кристаллизуется в кубической симметрии, образцы *LSZ* и *LIZ* являются ромбическими перовскитами. Изучена электропроводность керамических образцов $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$. Установлено, что сложные оксиды обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад (*p*-тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. В области температур ниже $500^\circ C$ преобладает O^{2-} -ионный перенос (сухая атмосфера). Во влажной атмосфере у образцов $La_2ScZnO_{5.5}$ и $La_2InZnO_{5.5}$ наблюдается появление протонного переноса как следствие диссоциативного растворения воды из газовой фазы и формирования протонных дефектов. В образце $La_2AlZnO_{5.5}$ значимый протонный транспорт не реализуется.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

А.В. Егорова: <https://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

К.Г. Белова: <https://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

И.Е. Анимитса: <https://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schober, T., Protonic conduction in $BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.75}$, *Solid State Ionics*, 1998, vol. 109(1–2), p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00112-X)
- Murugaraj, P., Kreuer, K., He, T., Schober, T., and Maier, J., High proton conductivity in barium yttrium stannate $Ba_2YSnO_{5.5}$, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 98, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00102-1)
- Tarasova, N.A., Galisheva, A.O., and Animitsa, I.E., Hydration Processes and State of Oxygen-Hydrogen Groups in Fluorine-Substituted Perovskites Based on $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2019, vol. 93(7), p. 1281. <https://doi.org/10.1134/S0036024419070276>
- Baliteau, S., Mauvy, F., Fourcade, S., and Grenier, J., Investigation on double perovskite $Ba_4Ca_2Ta_2O_{11}$, *Solid State Sci.*, 2009, vol. 11, p. 1572. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.06.023>
- Sazinas, R., Bernuy-Lopez, C., Einarsrud, M.-A., and Grande T., Effect of CO_2 exposure on the chemical stability and mechanical properties of $BaZrO_3$ -ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, p. 3685. <https://doi.org/10.1111/jace.14395>
- Kasyanova, A.V., Rudenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedev, D.A., Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures, *Membranes and Membrane Technol.*, 2021, vol. 3(2), p. 73. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020050>
- Okuyama, Y., Kozai, T., Ikeda, S., Matsuka, M., Sakai, T., and Matsumoto, H., Incorporation and conduction of proton in Sr-doped $LaMO_3$ ($M = Al, Sc, In, Yb, Y$), *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, p. 443. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.113>
- Nomura, K., Takeuchi, T., Tanase, S., Kageyama, H., Tanimoto, K., and Miyazaki, Y., Proton conduction in $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$ ($M^{III} = Sc, In, \text{ and } Lu$) perovskites, *Solid State Ionics*, 2002, vols. 154–155, p. 647. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00512-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00512-X)
- Belova, K., Egorova, A., Pachina, S., and Animitsa, I., Crystal Structure, Electrical Conductivity and Hydration of the Novel Oxygen-Deficient Perovskite $La_2ScZnO_{5.5}$, Doped with MgO and CaO, *Appl. Sci. (Switzerland)*, 2022, vol. 12(3), 1181. <https://doi.org/10.3390/app12031181>
- Egorova, A.V., Belova, K.G., and Animitsa, I.E., New Oxygen-Deficient Perovskite $La(Al_{0.5}Zn_{0.5})O_{2.75}$: Synthesis, Structure, and Transport Properties, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94(12), p. 2488. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120092>
- Egorova, A.V., Morkhova, Y.A., Kabanov, A.A., Belova, K.G., Animitsa, I.E., Blatov, V. A., Pimenov, A.A., and Korona, D.V., Oxygen ionic transport in $LaInO_3$ and $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ perovskites: Theory and experiment, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 372, 115790. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115790>
- Bakiz, B., Guinneton, F., Arab, M., Benlhachemi, A., Villain, S., Satre, P., and Gavarri, J.-R., Carbonatation and Decarbonation Kinetics in the La_2O_3 – $La_2O_2CO_3$ System under CO_2 Gas Flows, *Advances in Mater. Sci. and Engineering*, 2010, vol. 2010, Article ID 360597, 6 p. <https://doi.org/10.1155/2010/360597>
- Lybye, D., Poulsen, F.W., and Mogensen, M., Conductivity of A- and B-site doped $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $LaScO_3$ and $LaInO_3$ perovskites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, p. 91. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00337-9)
- Benam, M.R., Abdoshahi, N., and Sarmazdeh, M.M., Ab initio study of the effect of pressure on the structural and electronic properties of cubic $LaAlO_3$ by density function theory using GGA, LDA and PBEsol exchange correlation potentials, *Physica B*, 2014, vol. 446, p. 32. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.006>
- Van Grotthus, C.J.D., Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Annali di Chimica*, 1806, vol. 58, p. 54.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{MeWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$)¹

© 2023 г. А. Ф. Гусева^a, Н. Н. Пестерева^{a, *}, Д. К. Кузнецов^a, А. А. Бояршинова^a, В. А. Гардт^a

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$). Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами РФА и ТГ-ДСК. Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология композитов. Методом электрохимического импеданса исследована проводимость композитов в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе и содержания дисперсной добавки Al_2O_3 . Установлено, что композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) являются ионными проводниками, и их проводимость в 4–12 раз выше проводимости соответствующих вольфраматов.

Ключевые слова: вольфрамат кальция, вольфрамат стронция, оксид алюминия, композит, гетерогенное допирование, композитный эффект

DOI: 10.31857/S0424857023040072, **EDN:** AOGFGJ

ВВЕДЕНИЕ

В условиях растущего дефицита природных источников энергии изучение ионных процессов в системах и материалах для создания и разработки энергоносителей приобретает высокую значимость. Широкий выбор электролитов с различными функциональными характеристиками может помочь решить проблему нехватки источников энергии. Особый интерес для изучения представляют твердые электролиты, характеризующиеся высокой механической прочностью, униполярной ионной проводимостью, термической стабильностью. Актуальна задача получения и исследования высокотемпературных кислород-ионных проводников на основе простых и сложных оксидов. Такие электролиты могут быть использованы в различных электрохимических устройствах, например, газовых сенсорах, высокотемпературных топливных элементах, ионопроводящих мембранах и др.

Улучшение проводящих свойств ионных проводников — важная задача в разработке твердых электролитных материалов. Эффективным методом повышения проводимости являются гетерогенное допирование ион-проводящей матрицы инертной высокодисперсной добавкой, в результате чего образуется двухфазный композит. Варьируя тип и концентрацию добавки, можно добиться различных свойств материала, а сочетание

высокой проводимости с повышенной механической прочностью делает композиты перспективными материалами для применения в электрохимических системах.

Вольфраматы щелочноземельных металлов являются низкопроводящими кислородными проводниками [1]. В последнее десятилетие появился ряд работ, в которых было показано, что их проводимость можно существенно повысить гетерогенным допированием как полупроводником (WO_3 , V_2O_5) [2–5], так и диэлектриком (Al_2O_3 , SiO_2) [6, 7]. Механизм гетерогенного допирования вольфраматов ШЗМ полупроводником достаточно хорошо изучен и описан в ряде работ, тогда как гетерогенное допирование вольфраматов высокодисперсными частицами диэлектрика пока исследовано только на примере системы $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача получить композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$), исследовать их морфологию и электротранспортные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

В работе использовали нанопорошок оксида алюминия со средним размером частиц 40 нм, полученный методом электровзрыва алюминиевой проволоки и предоставленный институтом электрофизики УрО РАН. Вольфраматы кальция и стронция синтезировали по стандартной керамической технологии из соответствующих карбона-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.—03.07.2022.

тов MeCO_3 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) квалификации “ч. д. а.” и оксида вольфрама WO_3 “ос. ч.”.

Синтез проводили на воздухе согласно уравнению:



в 4 стадии с последовательным увеличением температуры отжига от 700 до 1000°C и времени выдержки от 10 до 25 ч.

Композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$), где $x = 0\text{--}0.7$ мол. доли, получены механическим смешением исходных компонентов MeWO_4 и Al_2O_3 , взятых в соответствующих пропорциях, в среде этилового спирта. Брикетирование порошков проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме при давлении ~50 атм. Спрессованные брикеты медленно нагревали в печи до 1000°C и отжигали в течение 12 ч. Выбор температуры отжига (1000°C) обусловлен тем, что при температуре выше 1000°C происходит рекристаллизация оксида алюминия. После спекания брикеты диаметром 1 см и толщиной 2 мм шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей. Для электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили мелкодисперсную платину, которую припекали при 1000°C в течение часа.

Относительную плотность брикетов определяли исходя из их геометрических параметров и массы. Относительная плотность брикетов вольфраматов щелочноземельных металлов и композитов составила 75–95%.

Экспериментальные методики

Электропроводность композитов $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматическим изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 600–1000°C. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе ZrO_2 (Y_2O_3).

Для определения суммы ионных чисел переноса всех компонентов исследуемых соединений использовали метод ЭДС, основанный на использовании концентрационных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывается кислородом ($P_{\text{O}_2}'' = 1$ атм), а другой воздухом с помощью микрокомпрессора ($P_{\text{O}_2}' = 0.21$ атм). Скорость подачи газов к электро-

дам постоянна. Изоляция газовых пространств электродов достигается путем тщательной шлифовки таблеток и прижатию образца к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E = \frac{RT}{4F} \Sigma t_{\text{ион}} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'}, \quad (2)$$

где R – молярная газовая постоянная, T – температура в кельвинах, F – постоянная Фарадея, $\Sigma t_{\text{ион}}$ – сумма ионных чисел переноса, P_{O_2}'' – парциальное давление кислорода, равное 1 атм, P_{O_2}' – парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

Рентгенофазовый анализ вольфраматов щелочноземельных металлов и композитов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance с CuK_α -излучением.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (ЦКП ИЕНиМ УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE).

Синхронные термические анализы ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Смесь порошков следующих составов $0.5\text{CaWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{SrWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ нагревали до 1000°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты рентгенофазового анализа

Согласно РФА, вольфраматы кальция и стронция были получены однофазными. Композиты были получены двухфазными и содержали только исходные компоненты – MeWO_4 и Al_2O_3 . Таким образом, химического взаимодействия исходных компонентов не происходило.

Результаты ТГ-ДСК

Согласно данным ТГ-ДСК смесей $0.5\text{CaWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{SrWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1), масса образцов неизменна во всем исследуемом температурном интервале, тепловых эффектов не обнаружено.

Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия компонентов композитов во всей области исследуемых температур, а также хорошо согласуется с результатами РФА компо-

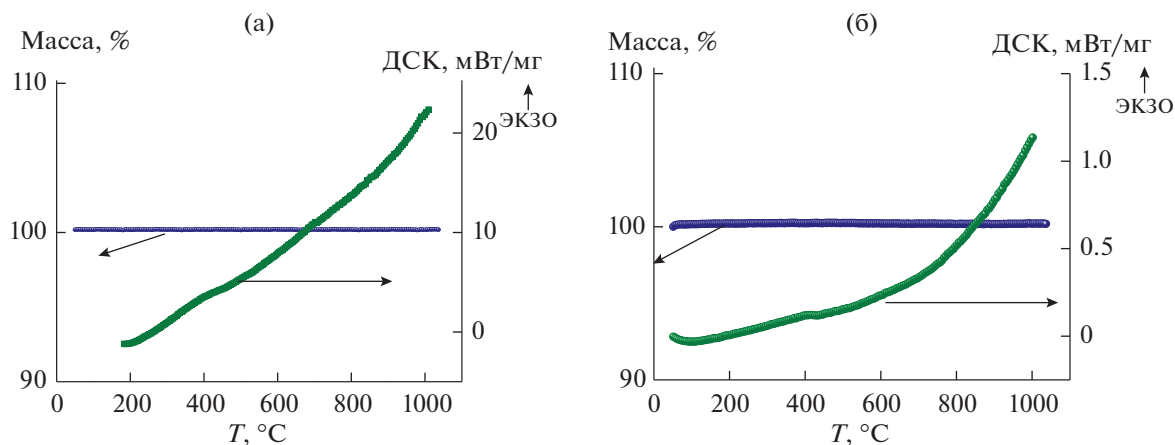


Рис. 1. Данные ТГ-ДСК композитов: $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $0.5\text{SrWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

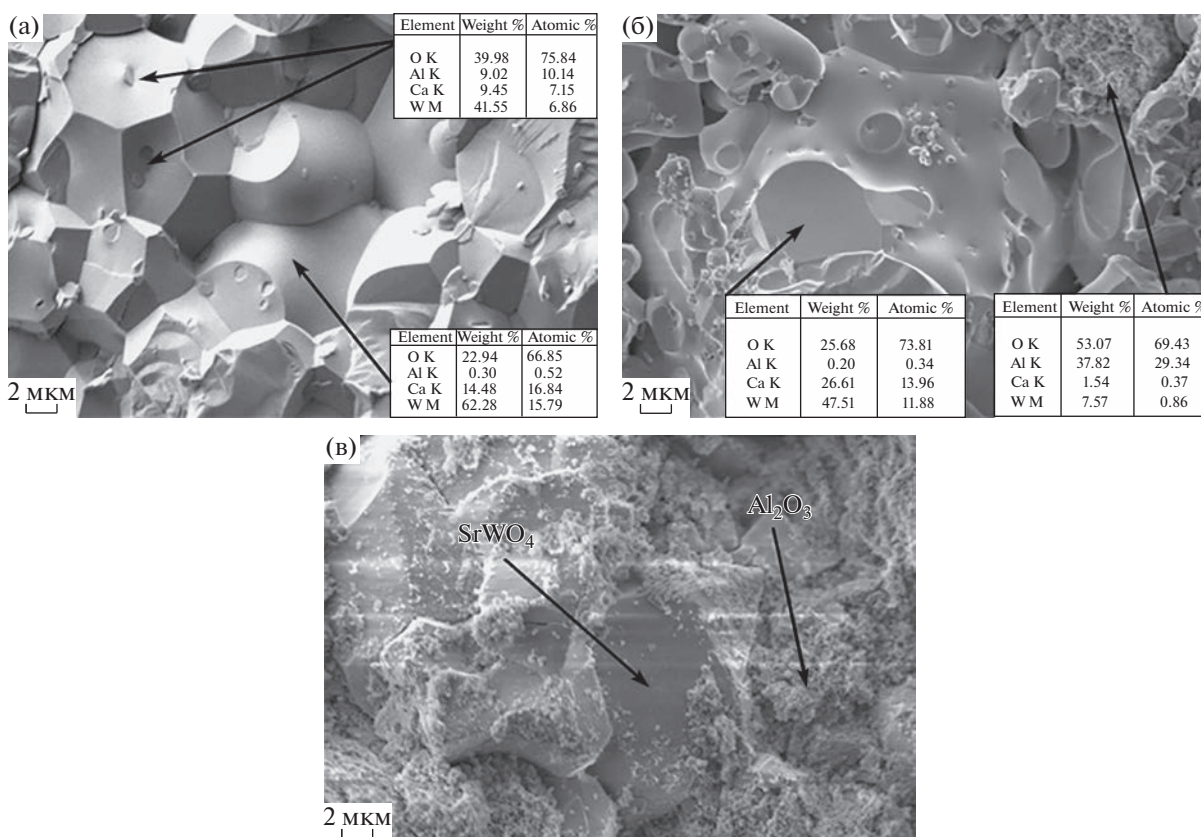


Рис. 2. СЭМ-изображение и результаты ЭДА сколов брикетов композитов: $0.99\text{CaWO}_4-0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $0.95\text{SrWO}_4-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), $0.50\text{SrWO}_4-0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

зитов (системы $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ являются двухфазными, химического взаимодействия между компонентами не происходит).

Исследование морфологии и элементного состава композитов методом СЭМ-ЭДА

На СЭМ-изображениях сколов брикетов композитов $(1-x)\text{MeWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) вид-

ны крупные зерна вольфрамовых ШЗМ (средний размер зерен CaWO_4 – 12 мкм, средний размер зерен SrWO_4 – 20 мкм) и мелкие зерна Al_2O_3 со средним размером 100 нм (рис. 2а–2в). Размер зерен оксида алюминия существенно увеличился по сравнению с исходным (40 нм в нанопорошке Al_2O_3) вследствие процессов собирательной рекристаллизации при термической обработке композита.

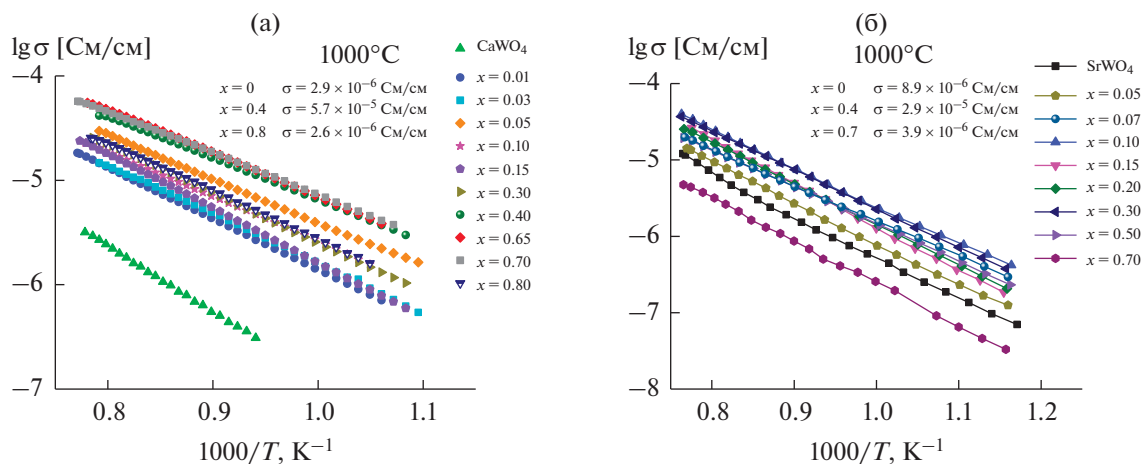


Рис. 3. Политермы проводимости композитов: $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-x)\text{SrWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

Анализ СЭМ-изображений выявил интересный эффект: мелкие зерна Al_2O_3 втягиваются в крупные зерна вольфрамата ЩЗМ, образуя ямки со средним размером 1 мкм (рис. 2).

ЭДА-спектры дали следующую информацию. На поверхности крупных зерен атомное соотношение $\text{W}/\text{ЩЗМ} \approx 1$, а алюминий практически отсутствует, что позволяет идентифицировать крупные зерна как вольфрамат ЩЗМ. Спектр ЭДА мелких зерен, напротив, показывает большое содержание алюминия и следовые количества $\text{Ca}(\text{Sr})$ и W , что позволяет идентифицировать их как Al_2O_3 . Спектр “ямки” показал наличие всех элементов ($\text{Ca}(\text{Sr})$, W , Al , O), что подтверждает визуальную картину поглощения мелких зерен оксида алюминия крупными зернами вольфраматов. Втягивание наноксида алюминия в зерна вольфраматов, по-видимому, связано с большой поверхностной энергией оксида алюминия (70×10^{-6} Дж/см²) [8]. Поэтому для уменьшения энергии системы выгодно поглощение мелких зерен Al_2O_3 крупными зернами CaWO_4 и SrWO_4 . Подобное явление уже наблюдали ранее в системе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [7].

С увеличением содержания оксида алюминия картина качественно не меняется, закономерно увеличивается лишь количество мелких зерен Al_2O_3 (рис. 2в).

Исследование зависимости проводимости композитов от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе

Политермы проводимости композитов $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) представлены на рис. 3а, 3б. Эффективная энергия активации проводимости составляет 0.8–1.0 эВ для композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и 0.9–1.1 эВ для ком-

позитов $(1-x)\text{SrWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ во всем исследованном температурном интервале. Близость энергии активации проводимости к 1 эВ косвенно свидетельствует о кислородно-ионной проводимости исследуемых композитов [9].

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) от парциального давления кислорода в газовой фазе при разных температурах представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, проводимость композитов не зависит от P_{O_2} , что указывает на ее ионный характер.

Исследование суммы ионных чисел переноса методом ЭДС

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов в работе измерены ионные числа переноса композитов методом ЭДС. Температурные зависимости $\Sigma t_{\text{ион}}$ композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 5.

Сумма ионных чисел переноса композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава и температуры варьируется в пределах 0.88–1.00.

Таким образом, двумя независимыми методами (зависимость электропроводности от давления кислорода в газовой фазе и измерение чисел переноса методом ЭДС) установлен преимущественно ионный характер проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Поскольку матрицы композитов (CaWO_4 и SrWO_4) являются кислородно-ионными проводниками [2, 3], можно предположить, что и в композитах на их основе носителями заряда также являются ионы кислорода.

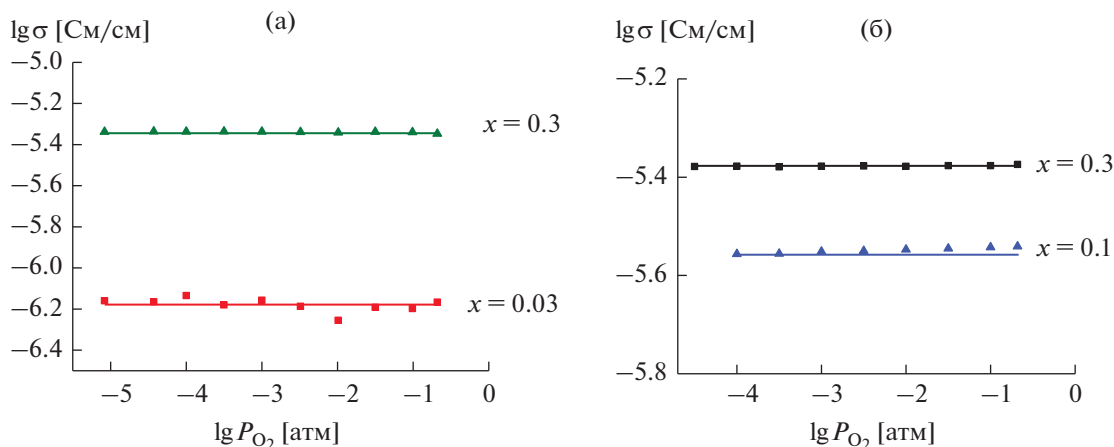


Рис. 4. Зависимость проводимости композитов от давления кислорода в газовой фазе: $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) при $T = 800^\circ\text{C}$.

Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

Зависимости электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от мольной доли оксида алюминия представлены на рис. 6а, 6б.

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания дисперсной добавки имеет вид кривой с пологим максимумом. Такой “куполообразный” вид концентрационной зависимости про-

водимости характерен для систем “ионная соль – диэлектрик”, хорошо описан в литературе [10, 11] и объясняется в рамках перколяционной модели. В данном случае добавление низкопроводящего нанопорошка Al_2O_3 к низкопроводящему вольфрамату ШЗМ вызывает увеличение проводимости в системе $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ максимум в 12 раз, а в системе $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ – в 4 раза. Рост электропроводности связан с высокой ионной проводимостью межфазной границы $\text{MeWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, образующейся в месте контакта матрицы и дисперсной добавки. Сегрегация мелких зерен Al_2O_3 в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата ШЗМ, обнаруженная в данной работе методом СЭМ-ЭДА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ $\text{CaWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SrWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Достигая максимального значения, электропроводность начинает снижаться из-за разрыва межфазной границы частицами диэлектрика Al_2O_3 . Максимум проводимости наблюдается при содержании ~50 мол. % Al_2O_3 в системе $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ и ~30 мол. % Al_2O_3 в системе $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Высокая ионная проводимость межфазной границы для различных по типологии композитов в литературе объясняется либо образованием неавтономной поверхностной микрофазы [2, 3], либо аморфизацией матрицы композита в месте контакта с дисперсной добавкой [12–15], либо увеличением концентрации и подвижности дефектов определенного сорта в месте сопрягаемых фаз (в рамках теории пространственного заряда) [10, 11]. Какой из факторов приводит к росту проводимости композитов в данном конкретном случае, пока неизвестно, это требует дополнительных исследований.

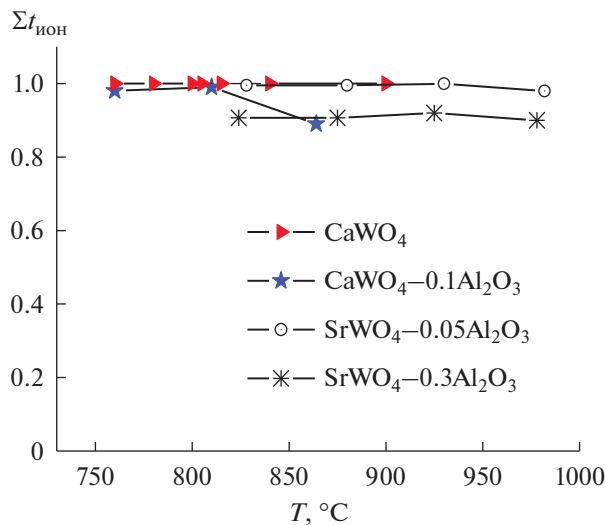


Рис. 5. Зависимость суммы ионных чисел переноса композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры.

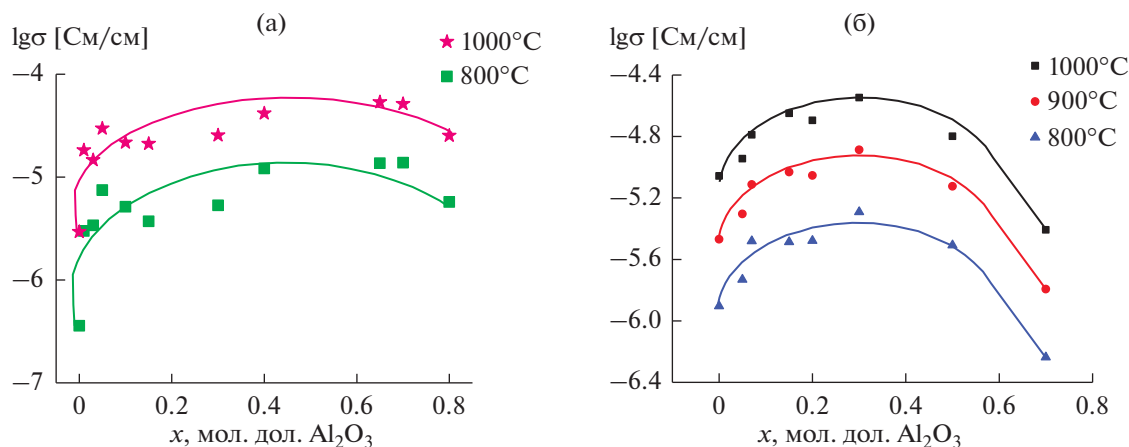


Рис. 6. Зависимость электропроводности композитов от мольной доли Al_2O_3 при различных температурах: $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-x)\text{SrWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

Таким образом, в системах $\text{CaWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ имеет место композитный эффект.

В работе проведен расчет проводимости композитов со случайным распределением частиц в зависимости от содержания дисперсной добавки, используя уравнение смешения [10, 11]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s)\sigma_B^{\alpha(f)} + f_s\sigma_s^{\alpha(f)} + f\sigma_A^{\alpha(f)}, \quad (3)$$

где σ – электропроводность композита; σ_B – объемная проводимость чистого ионного проводника (CaWO_4 или SrWO_4); σ_s – удельная электропроводность пограничного слоя; σ_A – объемная проводимость оксидной гетерогенной добавки (Al_2O_3); f – объемная доля Al_2O_3 ; f_s – объемная доля пограничного слоя. Для композита в рамках блочно-слоевой модели [10, 11] концентрация межфазных областей определяется уравнением:

$$f_s = \left(\frac{2\beta\lambda}{L_A} \right) f(1 - f), \quad (4)$$

где β – геометрический фактор ($\beta = 3$ для кубических или сферических частиц); λ – толщина пограничного слоя; L_A – размер частиц дисперсной добавки (Al_2O_3).

Параметр $\alpha(f)$ зависит от содержания дисперсной добавки по следующему уравнению:

$$\alpha(f) = (1 - f)\alpha_1 + f\alpha_2, \quad (5)$$

где параметры $-1 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ определяются морфологией композита при $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$. Общее правило смешения (уравнение (3)) с параметром α , заданным уравнением (5), обеспечивает удовлетворительное описание поведения систем перколяционного типа [10, 11].

Для расчета концентрационной зависимости проводимости композитов по уравнению (3) составы композитов в мольных долях (x) были пересчитаны в объемные доли (f). Параметры, которые использовались при расчете, приведены в табл. 1.

На рис. 7а, 7б представлены результаты расчетов в сравнении с экспериментальными результатами.

На рисунке видно удовлетворительное соответствие расчетной кривой экспериментальным точкам. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями электропроводности связано с тем, что реальный композит отличается от модельной системы. В модели для расчета взяты средние размеры зерен, но порошки исходных компонентов не являются монодисперсными.

Таблица 1. Параметры для расчета по уравнению (3)

Система	α_1	α_2	$\sigma_1(\text{MeWO}_4)$, См/см	$\sigma_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$, См/см	λ , нм
$\text{CaWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$	0.8	–0.1	3×10^{-6}	9×10^{-6}	4
$\text{SrWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$	0.8	–0.2	9×10^{-6}	4×10^{-6}	7

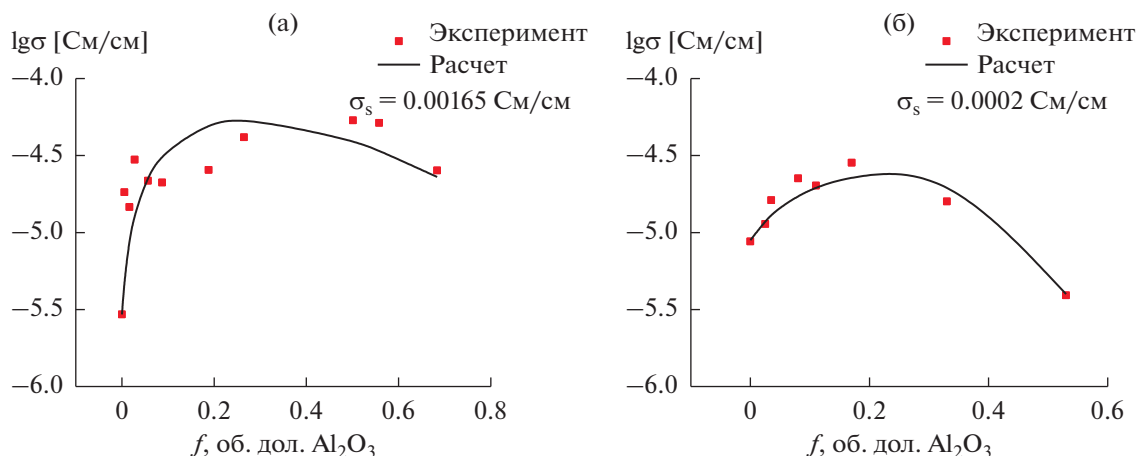


Рис. 7. Результаты расчета электропроводности (линии) композитов: $(1-f)\text{CaWO}_4-f\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-f)\text{SrWO}_4-f\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) в сопоставлении с экспериментальными данными (точки) при температуре 1000°C .

ми. Тем не менее, расчетная зависимость правильно отражает общую тенденцию изменения электропроводности с увеличением концентрации дисперсной добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При гетерогенном допировании вольфраматов щелочноземельных металлов MeWO_4 ($\text{Me} - \text{Ca}, \text{Sr}$) оксидом алюминия обнаружен эффект увеличения ионной проводимости в 12 раз для композитов $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ и в 4 раза для композитов $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$. Рост проводимости в исследуемых системах обусловлен образованием высокопроводящих межфазных границ матрица/дисперсная добавка. Сегрегация мелких зерен Al_2O_3 в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата ШЗМ, обнаруженная методом СЭМ-ЭДА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ $\text{CaWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SrWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Куполообразный характер зависимости проводимости исследуемых композитов от содержания дисперсной добавки объясняется в рамках модели перколяции. Уравнение смещения удовлетворительно описывает концентрационную зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта FEUZ-2023-0016) с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

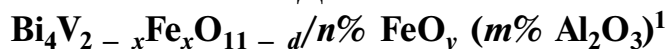
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Чжоу, Ю., Нечаев, Д.О., Котенева, Е.А., Ванек, К., Хиггинс, Б., Волкова, Н.А., Корчуганова, И.Г. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 999. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Zhou, Y., Nechayev, D.O., Koteneva, E.A., Vanec, K., Higgins, B., Volkova, N.A., and Korchuganova, I.G., *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 895.]
2. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Шарафутдинов, А.Р. и др. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\text{MeWO}_4-\text{WO}_3$ ($\text{Me} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 680. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Sharafutdinov, A.R., et al., Conduction and transport numbers in metacomposites $\text{MeWO}_4-\text{WO}_3$ ($\text{Me} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 598.]
3. Пестерева, Н.Н., Жукова, А.Ю., Нейман, А.Я. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ ($\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ba}$). *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1379. [Pestereva, N.N., Zhukova, A.Yu., and Neiman, A.Ya., Transport numbers and ionic conduction of eutectic metacomposites $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ ($\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ba}$), *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1305.]
4. Партин, Г.С., Пестерева, Н.Н., Корона, Д.В., Нейман, А.Я. Влияние состава композитов $\{(100-x)\text{CaWO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5\}$ и $\{(100-x)\text{LaVO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5\}$ на их электропроводность. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1071. [Partin, G.S., Pestereva, N.N., Korona, D.V., and Neiman, A.Y., *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 945.]
5. Котенёва, Е.А., Пестерева, Н.Н., Анимитса, И.Е., Уваров, Н.Ф. Транспортные свойства метакомпозитов в эвтектических системах $\text{MAO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{A} = \text{W}, \text{Mo}$). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 833. [Koteneva, E.A., Pestereva, N.N., Animitsa, I.E., and Uvarov, N.F., Transport properties of metacom-

- posites in eutectic $\text{MAO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ systems (M = Ca, Sr; A = W, MO), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 739.]
6. Guseva, A.F., Pestereva, N.N., Otcheskikh, D.D., and Kuznetsov, D.V., Electrical properties of $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$ composites, *Solid State Ionics*, 2021, 364.
 7. Гусева, А.Ф., Пестерева, Н.Н., Отческих, Д.Д., Востротина, Е.Л. Электропроводность композитов $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 721. [Guseva, A.F., Pestereva, N.N., Otcheskikh, D.D., and Vostrotina, E.L., Conductivity of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 544.]
 8. Knözinger, H. and Taglauer, E., Toward supported oxide catalyst via solid solid wetting, *Catalysis*, 1993, vol. 10, p.1.
 9. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*, М.: Химия, 1978. 312 с. [Chebotin, V.N. and Perfilov, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes* (in Russian), М.: Khimiya, 1978. 312 p.]
 10. Uvarov, N.F., Estimation of composites conductivity using a general mixing rule, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 1267.
 11. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes (in Russian), Novosibirsk: ISSC SB RAS Publ., 2008. 259 p.]
 12. Запевалова, Е.С., Тренихин, М.В., Кряжев, Ю.Г. Синтез никель-углеродных нанокомпозитов с использованием механообработки поливинилхлорида в присутствии нитрата никеля и диэтиламина. *Химия твердого топлива*. 2021. № 6. С. 22. <https://doi.org/10.31857/S0023117721060153>
 13. Вадченко, С.Г., Рогачев, А.С., Ковалев, Д.Ю., Ковалев, И.Д., Мухина, Н.И. Формирование структуры многокомпонентных порошков TiZrNiCuAl при высокоэнергетической механической обработке. *Тез. докл. Межд. конф.* М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. 784 с. <https://doi.org/10.30826/SCPM2018048>
 14. Уваров, Н.Ф., Пономарёва, В.Г., Лаврова, Г.В. Композиционные твердые электролиты. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 772. [Uvarov, N.F., Ponomareva, V.G., and Lavrova, G.V., Composite solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 722.]
 15. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость композиционных твердых электролитов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 608. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Ionic Conductivity of Composite Solid Electrolytes $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1015.]

УДК 544.228:544.6.018.42-16

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТАВОВ



© 2023 г. А. А. Крылов^а, *, Ю. В. Емельянова^а, Е. С. Буянова^а, С. А. Петрова^б

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: a020294@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Исследованы структурные и электрофизические характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_2 - x\text{Fe}_x\text{O}_{11 - \delta}$ (BIFEVOX, где $x = 0.3, 0.5$) и гетерогенных смесей на его основе $\text{Bi}_4\text{V}_2 - x\text{Fe}_x\text{O}_{11 - \delta/n\% \text{ FeO}_y}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2 - x\text{Fe}_x\text{O}_{11 - \delta/m\% \text{ Al}_2\text{O}_3}$ при варьировании состава материала и термодинамических параметров среды. Рассчитаны кристаллохимические параметры индивидуальных соединений. Фазовый и элементный состав образцов оценен методами РФА и растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом, для индивидуальных фаз установлено отсутствие фазовых переходов. Методом импедансной спектроскопии исследована электропроводность материалов. Композитного эффекта в изученных системах не наблюдается.

Ключевые слова: оксид железа, оксид алюминия, гетерогенная смесь, кристаллическая структура, электропроводность

DOI: 10.31857/S0424857023040102, **EDN:** AOLJKW

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире наблюдается тенденция к активному продвижению экологически безопасных технологий. Разрабатываются и внедряются различные возобновляемые источники энергии, функциональные характеристики которых позволяют уменьшить расходы и несут человеку и обществу экологическую чистоту. Одним из таких устройств выступает твердооксидный топливный элемент – ТОТЭ, который к тому же обладает существенным КПД. Однако высокие рабочие температуры накладывают жесткие требования на материалы ТОТЭ и препятствуют их быстрой коммерциализации, что вызывает постоянный интерес к разработке более низкотемпературных вариантов таких устройств. Для усовершенствования твердых электролитов можно применить варьирование их состава и структуры (гомогенное допирование) и создание композитных материалов, которые называют также гетерогенно легированными материалами. Сочетание в композите полупроводниковых и ионных материалов является эффективным способом реализации достаточно высокой ионной проводимости.

Например, композит $\text{Ca}_{0.04}\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.16}\text{O}_{2 - \delta} - \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3 - \delta}$ (SCDC–LSCF) демонстрирует отличную ионную проводимость 0.188 См см^{-1} (873 K) и максимальную выходную мощность 814 мВ см^{-2} (823 K) при применении в качестве мембран в ТОТЭ [1]. Сообщается, что высокая ионная проводимость таких систем, в основном, обеспечивается гетерофазными процессами. Колоссальное улучшение ионной проводимости на восемь порядков было обнаружено на границах раздела YSZ/SrTiO₃ [2]. Ли с соавторами выявили, что ионная проводимость нанокколонок YSZ/SrTiO₃ [3] выше более чем на 2 порядка по сравнению с обычными пленками YSZ. Высказано предположение, что эти полупроводниковые системы обладают множеством транспортных путей для движения ионов кислорода, протонов, а по мнению Ли [3], различие структуры и микроструктуры на границе двух фаз приводит к высокому беспорядку в подрешетке кислорода за счет большого числа межфазных кислородных вакансий. В качестве полупроводникового компонента композита предложены различные простые оксиды, например оксид цинка (ZnO), как типичный многофункциональный полупроводник с отличными фотокаталитическими, оптоэлектронными свойствами и нетоксичным характером [4]; природ-

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

ный гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), который хорошо известен как типичный электронный проводник, одновременно обладающий хорошей ионной проводимостью [5], оксид никеля [6].

Твердые растворы на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$, где ванадий частично замещен на другой катион металла, образуют семейство BIMEVOX, в котором ряд составов с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ принято называть BIFEVOX. В материалах BIMEVOX достигнут достаточно высокий уровень общей электропроводности (1×10^{-2} См/см при 573 К и 2×10^{-3} – 3×10^{-1} См/см при 873 К [7]), однако они имеют ряд недостатков, затрудняющих их практическое применение, таких как недостаточная термодинамическая и/или механическая устойчивость, наличие электронной составляющей проводимости [8, 9]. Работ, посвященных электролитным композитным материалам с участием оксида висмута и его производных, не так много [10–13]. Пример композита, состоящего из двух электролитов $\text{BiCuVOX}/(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_2$ (GDC), описан в работе [14]. Отмечено, что при его образовании происходит уменьшение размера зерен BIMEVOX, а также увеличение механической прочности керамики до величины, сопоставимой с той, что демонстрируют материалы, используемые в качестве электролитов в ТОТЭ. Повышение проводимости и улучшение качества спекания достигнуто в композите $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ [15]. Ряд исследований посвящен системам, содержащим оксид висмута, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Ba}(\text{Ca},\text{Sr})\text{O—Fe}_2\text{O}_3$ [16]. Согласно полученным результатам, во всех случаях общая электропроводность синтезированных твердофазным методом композитов с увеличением содержания Fe_2O_3 возрастает и носит смешанный ионно-электронный характер. При этом одной из основных фаз, формирующих полученные материалы, является феррит висмута BiFeO_3 , а по мере увеличения содержания оксида железа(III) растет концентрация сложного оксида $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Кроме того, в материале присутствуют фазы переменного состава типа $(\text{Sr}(\text{Ba})\text{O})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Строго говоря, точный состав полученной смеси во всех случаях не ясен, как и причина изменения величины электропроводности в этих системах.

В настоящей работе проведено исследование образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (где $x = 0.3, 0.5$) и гетерогенных составов на его основе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$ при варьировании состава материала и термодинамических параметров среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (где $x = 0.3, 0.5$) синтезированы по стандартной керамической технологии [17]. Нанопорошки FeO_y , Al_2O_3 получали

методом лазерного испарения мишени и конденсации паров в токе рабочего газа в Институте электрофизики УрО РАН по методике [17]. Гетерогенные смеси получены механическим смешением соответствующих порошков при следующих соотношениях компонентов: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x = 0.3, 0.5$)/(2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 и 50.0 мас. %) FeO_y , $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ /(0.20, 0.39, 0.59, 0.79, 0.99, 1.18, 1.48, 2.00 мас. %) Al_2O_3 . Порошки брикетировали на гидравлическом прессе (8 МПа) в виде таблеток диаметром 10 мм и отжигали при температуре 1073 К в течение 8 ч. Фазовый состав продуктов контролировали рентгенографически (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). Высокотемпературные исследования образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE ЦКП “Урал-М” (CuK_α -излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β -фильтр) в камере НТК1200N. Выдержка перед съемкой на заданной температуре – 60 с, скорость нагрева и охлаждения – 0.5 К/с. Результаты экспериментов обработаны с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [18] и базы данных PDF4+ ICDD [19]. Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе Celref [20]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм в двухфазной области методом Ритвельда проводили с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [21]. Размеры частиц порошков определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Анализ микроструктуры и элементного состава брикетированных образцов выполняли с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором JED 2300. Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000 в диапазоне частот 3 МГц–1 Гц. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 125 мВ в интервале температур 1073–473 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные по стандартной керамической технологии образцы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (где $x = 0.3, 0.5$) однофазны и имеют структуру высокотемпературной тетрагональной γ -модификации (пр. гр. $I4/mmm$). Рассчитанные параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (где $x = 0.3, 0.5$) соответствуют данным [22] и представлены в табл. 1. Средний размер частиц $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ находится в диапазоне 2–10 мкм. Нанопорошок оксида железа содержит три кристаллические фазы: магнетит (Fe_3O_4 , кубическая ячейка, пр. гр.: $Fd\text{-}3m\text{:}2$, содержание 69%, $a = 8.356(7)$ Å); гематит (Fe_2O_3 , ромбоэдрическая

Таблица 1. Кристаллографические характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

Формула	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$b \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c \pm 0.005 \text{ \AA}$	$V \pm 0.7 \text{ \AA}^3$
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.920	3.920	15.469	237.7
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$	3.915	3.915	15.557	238.4

ячейка, пр. гр.: $R\bar{3}c$, содержание 10%, $a = 5.034(4) \text{ \AA}$, $c = 13.727(8) \text{ \AA}$; $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (орторомбическая ячейка, пр. гр.: $Pna21$, содержание 21%, $a = 5.091(5) \text{ \AA}$, $b = 8.804(7) \text{ \AA}$, $c = 9.446(7) \text{ \AA}$). Оксид алюминия содержит $\approx 10\%$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\approx 88\%$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и около 2% кристаллического алюминия с параметрами элементарной ячейки $a = 7.878(1) \text{ \AA}$ (кубическая ячейка, пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Средний размер частиц нанопорошка находится в диапазоне 60–80 нм. Методом РФА выполнена проверка возможных взаимодействий при отжиге брикетов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{ FeO}_y$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Из рентгенограмм следует, что взаимодействия между компонентами гетерогенной смеси не происходит, присутствуют рефлексы только двух индивидуальных фаз, оксид железа находится в виде гематита Fe_2O_3 .

Для анализа поведения гетерогенного состава при изменениях температуры проведены высокотемпературные рентгеновские исследования некоторых образцов (в контролируемой атмосфере с постоянным давлением кислорода, равным 0.21 атм). По результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвелда рассчитаны ПЭЯ каждого из компонентов образца в зависимости от температуры и количественное соотношение сосуществующих фаз. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки сосуществующих фаз для системы $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ приведена на рис. 1. Рассчитанное соотношение фаз $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ и Fe_2O_3 несущественно изменяется во всем диапазоне температур и составляет 88–85 мас. % для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ и 12–15 мас. % для Fe_2O_3 при нагревании и 85–87 и 15–13 мас. %

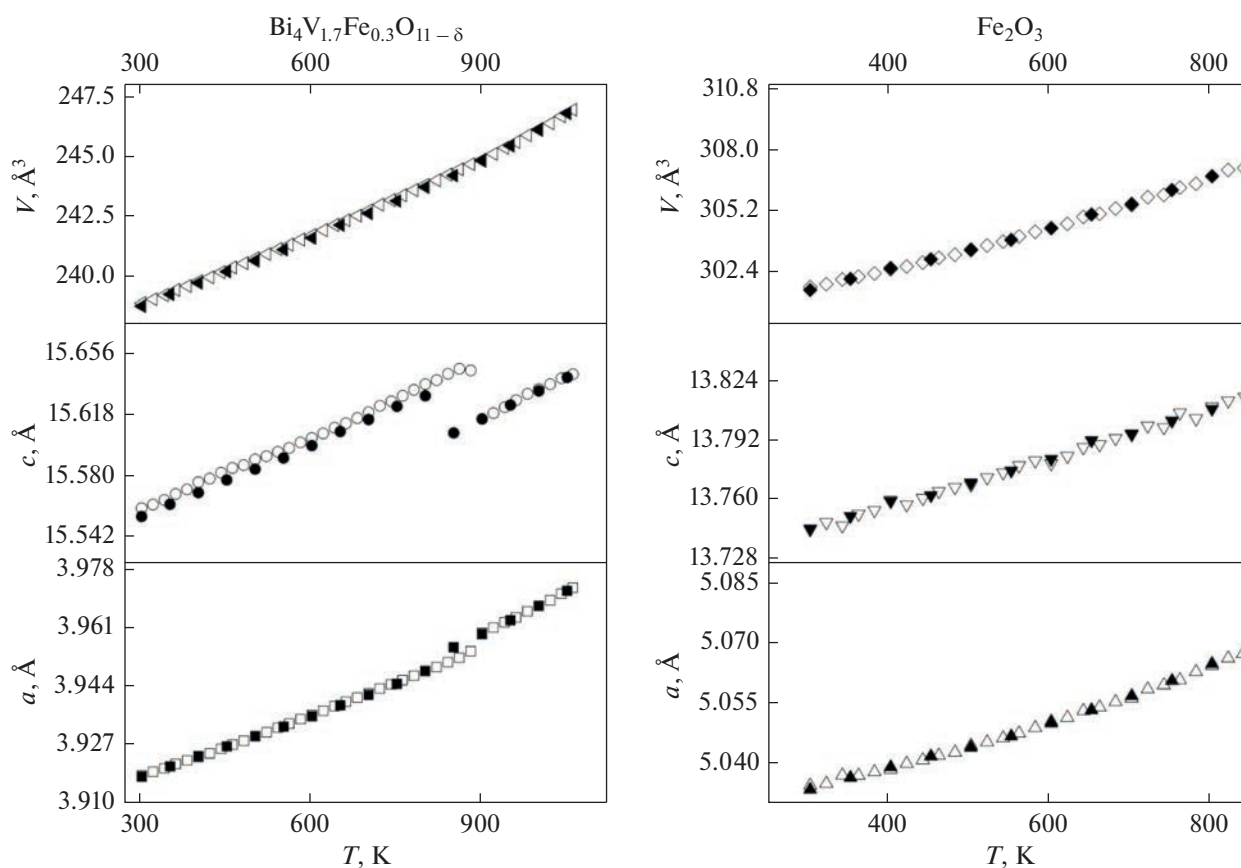


Рис. 1. Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ в температурном интервале 303–1073 К. Пустые символы — нагревание, заполненные — охлаждение.

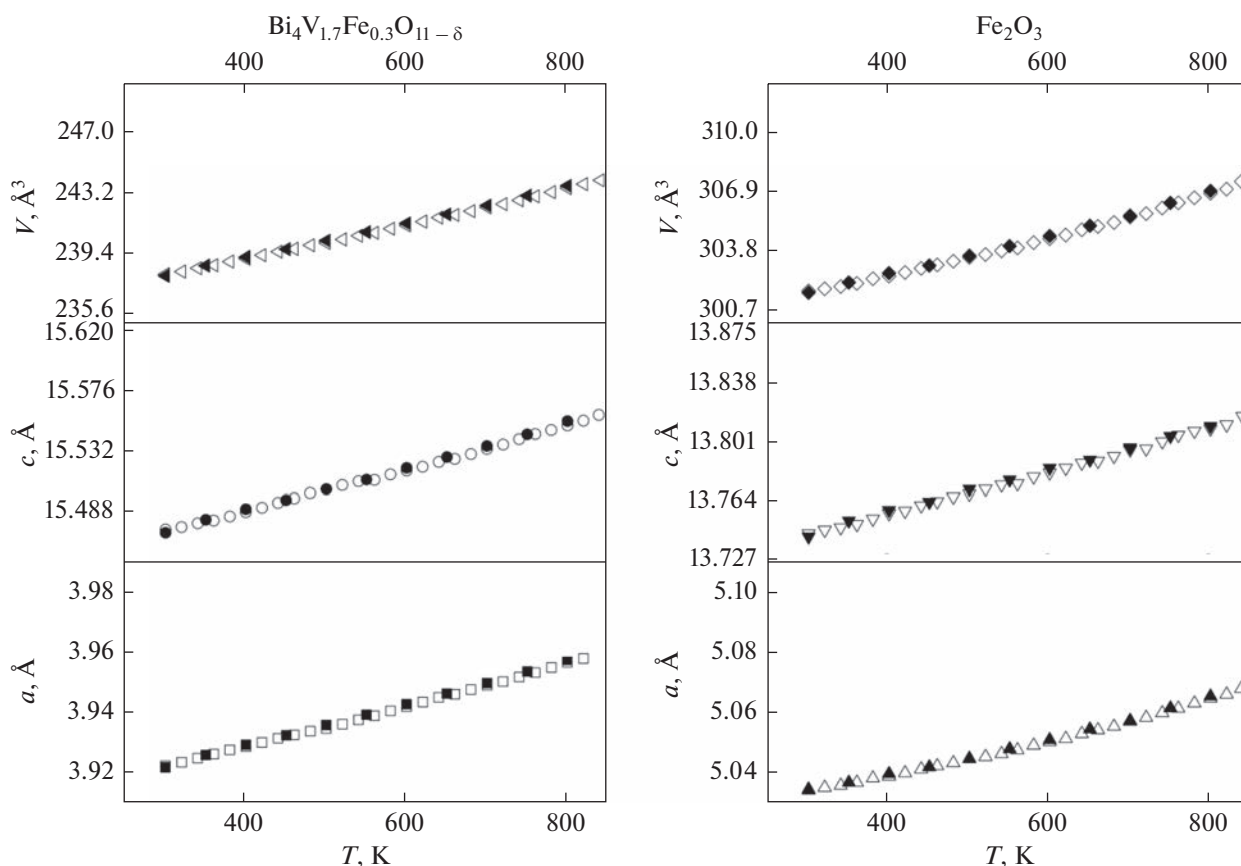


Рис. 2. Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_y$ в температурном интервале 303–1073 К. Пустые символы — нагревание, заполненные — охлаждение.

для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ и Fe_2O_3 при охлаждении соответственно.

Параметры элементарных ячеек составляющих компонентов гетерогенного состава на основе $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ в зависимости от температуры изменяются линейно, что подтверждает отсутствие взаимодействия между ними. Небольшой скачок параметров a и c при практически неизменном объеме элементарной ячейки $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ для системы $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ в области 873 К свидетельствует о наличии обратимого перехода $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ модификаций BIFEVOX. Для системы $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_y$ этот переход отсутствует (рис. 2), что может говорить о частичном встраивании дополнительного железа в BIFEVOX и смещении перехода $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ в более высокотемпературную область. Для состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ зависимости параметров элементарной ячейки от температуры имеют аналогичный в системе $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ вид, что позволило нам не приводить их на отдельном рисунке. Наблюдается скачок параметров a и c при сохранении объема $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ в области 850–870 К, относящийся к переходу $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ модификаций BIFEVOX.

Методом дилатометрического анализа (рис. 3) доказано отсутствие фазовых переходов типа $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ BIMEVOX во всем исследованном диапазоне температур, что подтверждает результаты высокотемпературного РФА, где изменение объема BIFEVOX незначительно.

Несовпадение линий нагрева и охлаждения для образцов связано со спеканием брикетов в процессе длительной выдержки при температуре 1073 К. Для некоторых гетерогенных составов ($\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{FeO}_x$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/40\% \text{FeO}_x$) рассчитаны величины КТР. Полученные значения находятся в диапазоне $(13\text{--}18) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что в среднем немного ниже, чем КТР матричного $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ $(15\text{--}19) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, однако они соответствуют величинам КТР семейства BIMEVOX [23].

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава образцов использовали метод растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Образцы пористые, состоят из зерен различных форм и размеров, контрастность определяется топографией поверхности образца,

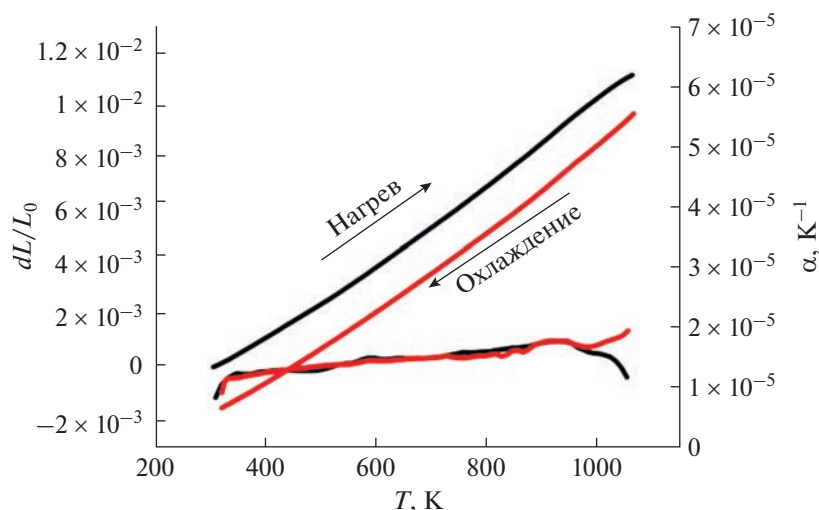


Рис. 3. Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/40\% \text{FeO}_y$.

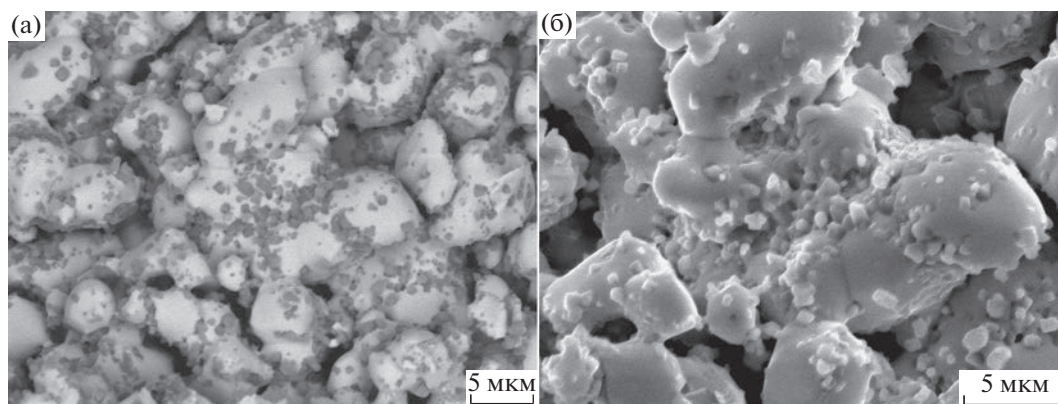


Рис. 4. Изображения скола образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{FeO}_y$, полученные во вторичных (слева) и в отраженных (справа) электронах при различных увеличениях.

пример для состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{FeO}_y$ приведен на рис. 4. В системе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$ ($n = 10$ и 50%) хорошо различимы крупные зерна BIFEVOX и мелкие зерна оксида железа, достаточно равномерно их покрывающие. Для системы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ($m = 0.2$ и 1.48%) наблюдается неравномерное распределение зерен оксида алюминия, неоднородность химического состава как на поверхности, так и в объеме образца с образованием более плотной и более рыхлой части (рис. 5). Размер частиц рыхлой части составляет $100\text{--}200$ нм, что указывает на то, что это агрегаты наночастиц оксида алюминия. Содержание атомов алюминия в образце $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/1.48\% \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 6.86 ат. % на поверхности и 0.40 ат. % на сколе образца при теоретическом значении 5.26 ат. %. Это свиде-

тельствует о том, что частицы оксида алюминия в большей степени агрегированы на поверхности образца. Расчет сделан по 12 точкам, взятым для энергодисперсионного микроанализа либо на поверхности брикета, либо на его сколе. Размер области анализа примерно 5×5 мкм.

Общая электропроводность всех гетерогенных составов исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур $1073\text{--}473$ К в режиме охлаждения. Импедансные диаграммы (рис. 6) для исследуемых ячеек и их изменение с температурой соответствуют наблюдаемым закономерностям для других BIMEVOX и могут быть описаны аналогичными эквивалентными схемами [23]. По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей проводимости образцов, имеющие в основном

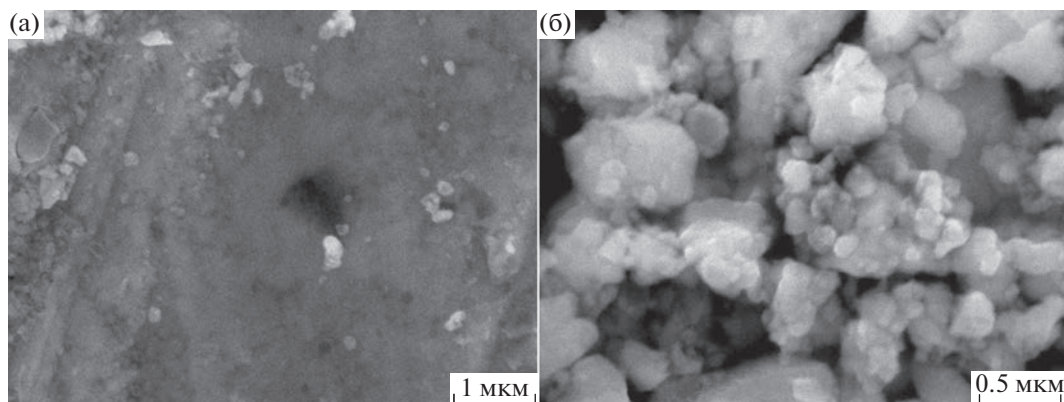


Рис. 5. Изображение поверхности образца BIFEVOX – оксид алюминия во вторичных электронах. Слева – плотная часть, справа – рыхлая часть образца.

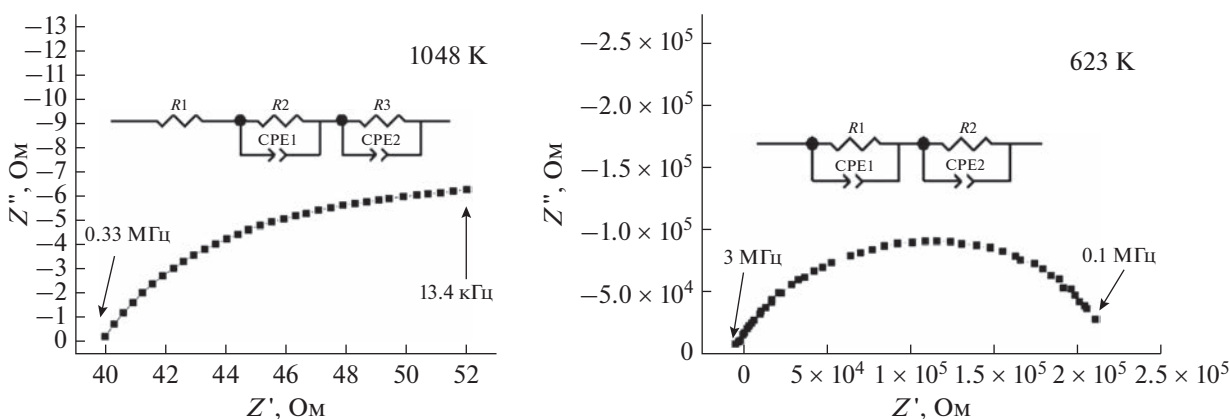


Рис. 6. Типичные импедансные диаграммы для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_x$ при различных температурах.

типичный для BIMEVOX общий вид [22] с небольшим перегибом, соответствующим переходу типа порядок–беспорядок кислородной подрешетки (переход γ' – γ модификаций).

В серии $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$ при больших содержаниях оксида железа температурные зависимости проводимости сглаживаются и приобретают линейный характер (рис. 7), что подтверждает результаты высокотемпературного РФА о смещении в сторону более высоких температур, или даже исчезновении фазового перехода γ' – γ BIFEVOX в этих случаях, а следовательно, и о возможности частичного встраивания железа из оксида железа в BIFEVOX. Наблюдается небольшое увеличение электропроводности гетерогенных составов по сравнению с индивидуальным BIFEVOX при росте содержания оксида железа не более 10%, однако существенного изменения не происходит.

Из литературы [24] известно, что электропроводность Fe_2O_3 линейно возрастает с увеличением температуры от 423 К с энергией активации около 1.05 эВ. Общая проводимость гематита [25]

не очень велика и составляет 0.026 и 0.084 См/см при 673 и 873 К соответственно [26], для природного гематита, или около 3×10^{-4} См/см при 773 К [24] для стандартного реактива ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

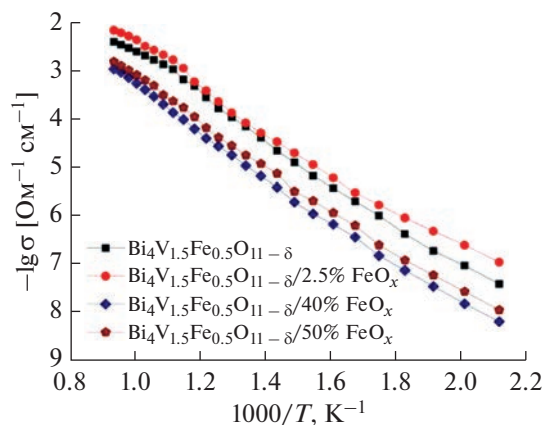


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности серии образцов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$.

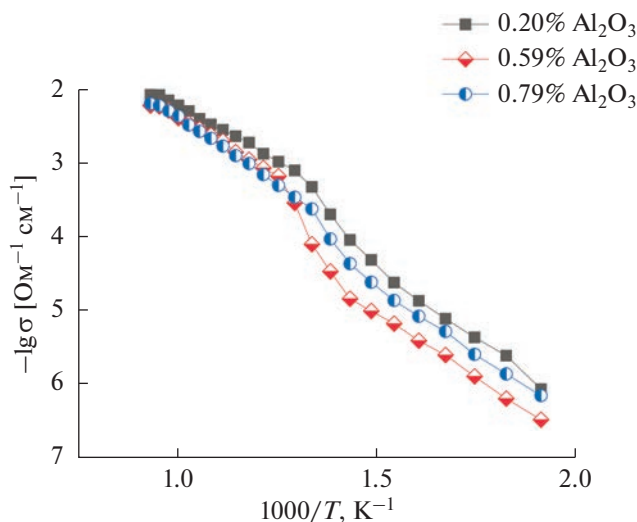


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности серии образцов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Эти величины сравнимы с проводимостью самого BIFEVOX. Как видно из рис. 7, энергия активации проводимости гетерогенных составов возрастает с увеличением содержания оксида железа, что согласуется с ее величиной для Fe_2O_3 .

Для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$ температурные зависимости не имеют линейного вида, который характерен для γ -модификации BIFEVOX. Перегиб на зависимостях наблюдается при температуре около 773 K, что соответствует полиморфному переходу $\gamma \leftrightarrow \beta$ модификаций (рис. 8).

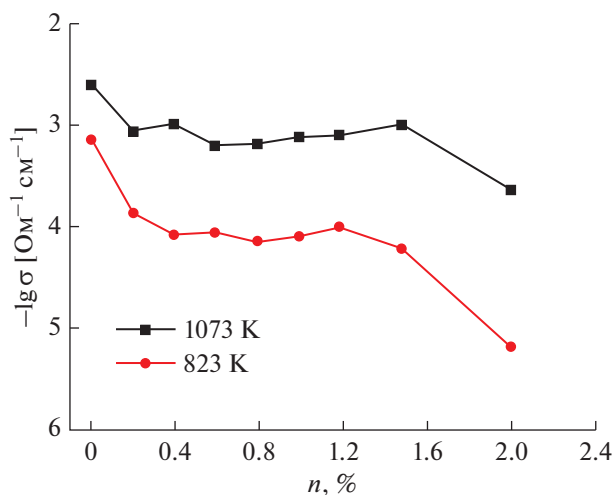


Рис. 9. Зависимость электропроводности образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания оксида алюминия при температурах 1073 и 823 K.

Следует предположить, что алюминий частично встраивается в подрешетку ванадия в BIFEVOX, что приводит к смене структуры твердого раствора из тетрагональной, характерной для γ -модификации, к орторомбической, характерной для β -модификации. Из литературы известно [27], что твердые растворы BIALVOX при $x < 0.2$ существуют в орторомбической модификации, которая имеет более низкую проводимость, чем тетрагональная, следовательно, существует возможность и двойного замещения ванадия железом и алюминием в данной области концентраций.

Как следует из зависимостей проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания оксида алюминия, с ростом доли Al_2O_3 в гетерогенном составе наблюдается уменьшение электропроводности, что может определяться его малой собственной проводимостью в данном интервале температур или изменением структуры и состава BIFEVOX (рис. 9).

Измерения электропроводности при заданном парциальном давлении кислорода проведены для образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ при температурах 1003, 1023 и 1073 K с интервалом давлений от атмосферного до $\lg(p\text{O}_2) = -5$ атм методом импедансной спектроскопии. Зависимость электропроводности для состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ от парциального давления кислорода показана на рис. 10.

Из результатов можно видеть, что тангенс угла наклона зависимостей невелик (около 1/13), что коррелирует с данными, полученными для матричного состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ [22], и в совокупности со знаком угла наклона может свидетель-

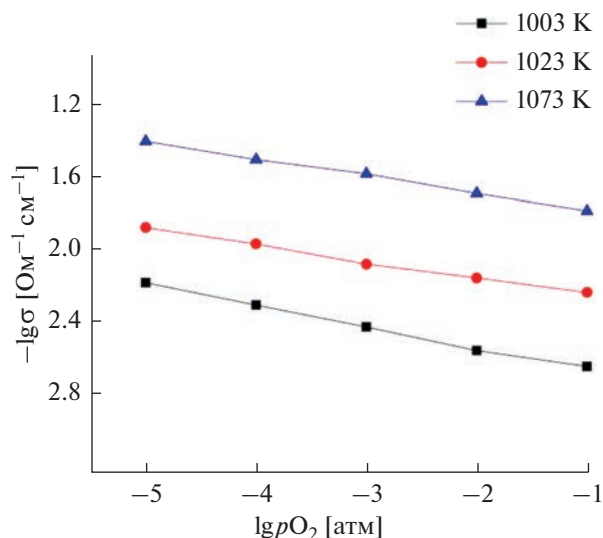


Рис. 10. Зависимость электропроводности гетерогенной смеси состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ от парциального давления кислорода.

ствовать об увеличении числа носителей тока за счет ухода кислорода из структуры BIFEVOX при понижении его парциального давления в окружающей среде и образования дополнительных кислородных вакансий. С учетом известного факта о преобладающей кислородно-ионной проводимости оксидов семейства BIMEVOX, увеличение концентрации кислородных вакансий и слабая зависимость проводимости для гетерогенного состава от парциального давления кислорода в исследуемой области температур и давлений указывают на преимущественно ионный характер проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$. Следовательно, введение наноксида железа в гетерогенную смесь не привело к существенному увеличению электронной составляющей проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены составы гетерогенных материалов на основе BIFEVOX и нанопорошков оксидов железа или алюминия. Доказана структурная и термическая устойчивость выбранных составов BIFEVOX и некоторых гетерогенных смесей, находящихся в высокопроводящей γ -модификации, при варьировании парциального давления кислорода. Методами РФА, в том числе в высокотемпературном варианте и электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом проведен подробный анализ совместимости BIFEVOX с нанопорошком FeO_y , доказано отсутствие взаимодействия между ними. Установлено неравномерное распределение нанопорошка Al_2O_3 по объему образца. Исследована электропроводность полученных материалов в зависимости от термодинамических параметров окружающей среды (температура, парциальное давление кислорода) методом импедансной спектроскопии. Показано, что при выбранных условиях получения не удалось добиться улучшения функциональных характеристик заданных составов по сравнению с индивидуальными фазами. Полученные результаты могут служить основой для дальнейшего поиска оптимальных решений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 4.2288.2017/ПЧ) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, B., Wang, Y., Fan, L., et al., Preparation and characterization of Sm and Ca co-doped ceria– $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ semiconductor–ionic composites for electrolyte-layer-free fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 15426.
2. Garcia-Barriocanal, J., Rivera-Calzada, A., Varela, M., et al., Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures, *Science*, 2008, vol. 321, p. 676.
3. Lee, S., Zhang, W.R., Khatkhatay, F., et al., Ionic Conductivity Increased by Two Orders of Magnitude in Micrometer-Thick Vertical Yttria-Stabilized ZrO_2 Nanocomposite Films, *Nano letters*, 2015, vol. 15, p. 7362.
4. Wu, Y., Dong, B., Zhang, J., et al., The synthesis of $\text{ZnO}/\text{SrTiO}_3$ composite for high efficiency photocatalytic hydrogen and electricity conversion, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12627.
5. Wu, Y., Xia, C., Zhang, W., et al., Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 938.
6. Liu, L., Liu, Y., Li, L., et al., The composite electrolyte with an insulation Sm_2O_3 and semiconductor NiO for advanced fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12739.
7. Singh, B., Ghosh, S., Aich, S., and Roy, B., Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review, *J. Power Sources*, 2017, vol. 339, p. 103.
8. Piva, D.H., Venturini, J., Floriano, R., and Morelli, M.R., Inhibition of Order–Disorder Phase Transition and Improvements in the BICUVOX.1 Properties by Using Yttria-Stabilized Zirconia Particles, *Ceram. Int.*, 2014, vol. 41, p. 171.
9. Жуковский, В.М., Буянова, Е.С., Емельянова, Ю.В. и др. Синтез, структура и проводимость оксидной керамики BIMEVOX. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 547.
10. Paydar, M.H., Hadian, A.M., Shimanoe, K., and Yamazoe, N., Microstructure, mechanical properties and ionic conductivity of BICUVOX – ZrO_2 composite solid electrolytes, *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, p. 2273.
11. Lyskov, N.V., Metlin, Yu.G., Belousova, V.V., and Tretyakov, Yu.D., Transport properties of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{–Bi}_2\text{O}_3$ ceramic composites, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 166, p. 207.
12. Yongqing, Z., Yanjie, Y., Xiao, L., et al., Novel Magnetically Separable $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Photocatalyst: Synthesis and Photocatalytic Performance under Visible-light Irradiation, *Mater. Res. Bull.*, 2017, vol. 89, p. 297.
13. Fedorov, S.V. and Belousov, V.V., Wetting and conductivity of $\text{BiVO}_4\text{–V}_2\text{O}_5$ ceramic composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 573.
14. Sabolsky, E.M., Razmyar, S., and Sabolsky, K., Nanoceria enhancement of $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$ (BICUVOX) ceramic electrolytes, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 76, p. 47.

15. Absah, H.Q.H.H., Bakar, M.S.A., Zaini, J.H., et al., Bi_2O_3 and $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ composite electrolyte for enhanced performance in solid oxide fuel cells, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 121, p. 012020.
16. Беспрозванных, Н.В., Ершов, Д.С., Синельщикова, О.Ю. Композиты на основе $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$: синтез и электрофизические свойства. *Журн. общей химии*. 2019. Т. 89. №. 12. С. 1955.
17. Буянова, Е.С., Емельянова, Ю.В., Морозова, М.В. и др. Синтез и характеристики композитных материалов на основе BIFEVOX. *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 10. С. 1280.
18. Fox, Austin, Bruker, Eva, and Bascis, Manual, figshare, *J. Contribution*, 2015.
<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.1294663.v2>
19. Gates-Rector, S. and Blanton, T., The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database, *Powder Diffraction*, 2019, vol. 34, p. 352.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
20. CCP14 Homepage – Tutorials and Examples – LMGP suite for Windows by Jean Laugier and Bernard Bochu—Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system [Электронный ресурс] / Collaborative Computational Project № 14. London, 2003. Режим доступа: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>.
21. Coelho, A.A., TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++, *J. Appl. Cryst.*, 2018, vol. 51, p. 210.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
22. Буянова, Е.С., Петрова, С.А., Емельянова, Ю.В. и др. Способы получения, структурные и электро-транспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX. *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. №. 8. С.1257.
23. Morozova, M.V., Buyanova, E.S., Emelyanova, Ju.V., et al., Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: Synthesis, structure, and properties, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 153.
24. Shimpei, I., Yuhki, Y., and Mizuguchi, J., Electrical Properties of Semiconductive $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Its Use as the Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds, *Mater. Trans.*, 2010, vol. 51, p. 1163.
25. Liao, P. and Carter, E.A., Hole transport in pure and doped hematite, *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, p. 1.
26. Wu, Y., Xia, C., Zhang, W., et al., Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 938.
27. Kant, R., Singh, K., and Pandey, O.P., Synthesis and characterization of bismuth vanadate electrolyte material with aluminium doping for SOFC application, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 455.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ МАРГАНЦА – ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2023 г. В. К. Кочергин^а, *, Р. А. Манжос^а, А. Г. Кривенко^а

^аИнститут проблем химической физики РАН,
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: kocherginvk@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 06.10.2022 г.

Методом плазмоэлектрохимического расщепления графита в одностадийном процессе синтезирован наноккомпозит, представляющий собой малослойные графеновые структуры, поверхность которых декорирована наночастицами оксидов марганца. Установлено, что данный материал обладает высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода благодаря присутствию марганца в степенях окисления +2 и +3, а также карбонильных (хинонных) функциональных групп на поверхности графеновых структур.

Ключевые слова: электролизная плазма, малослойные графеновые структуры, реакция восстановления кислорода, оксиды марганца, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0424857023040096, EDN: AOHMCL

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления кислорода (РВК) является ключевым процессом в системах преобразования и хранения энергии, таких как топливные элементы (ТЭ) и металл-воздушные аккумуляторы [1–4]. В настоящее время реальное применение в качестве катализаторов РВК в катодах ТЭ находят мелкодисперсные металлы платиновой группы, нанесенные на поверхность углеродных носителей различной морфологии, благодаря высокой электрокаталитической активности [5, 6]. Несмотря на все преимущества, такие катализаторы имеют и ряд существенных недостатков: высокие производственные затраты, постепенное истощение запасов платины, деградация характеристик и относительно медленная кинетика реакции восстановления кислорода [3, 7]. Так, константа скорости РВК примерно на пять порядков ниже, чем константа скорости реакции окисления водорода. Это требует гораздо более высокого содержания Pt в катодах ТЭ, чем в анодах, что делает актуальной задачей поиск более активных и долговечных бесплатиновых электрокатализаторов РВК [8]. Поэтому поиск и создание не содержащих благородных металлов, экономически приемлемых, высокоэффективных и стабильных катализаторов РВК является

целью огромного количества исследований и успешное решение этой задачи во многом определит будущее ТЭ.

В качестве одного из основных подходов к решению проблемы создания бесплатиновых катализаторов рассматривается использование оксидов переходных металлов, так как они наряду с высокой каталитической активностью обладают такими преимуществами, как низкая стоимость, нетоксичность и практически неисчерпаемые природные запасы [9–11]. В этом плане одними из наиболее часто исследуемых соединений являются оксиды марганца, которые могут кристаллизоваться в виде MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 и др. [12]. Степень окисления и расположение ионов марганца в элементарной ячейке определяют структурные, электрические и магнитные свойства материалов. Наибольшее применение в составе катализаторов РВК находит Mn_3O_4 [10]. Помимо катализа РВК, благодаря полиморфизму и смешанной валентности марганца, Mn_3O_4 является основным компонентом катализаторов окисления метана и монооксида углерода [13], NO_x и летучих органических соединений [14].

Известно, что оксиды марганца, в частности Mn_3O_4 , обладают низкой электронной проводимостью, поэтому их, как правило, тем или иным

способом наносят на поверхность различных наноформ углерода, обладающих высокой электропроводностью. В качестве таких углеродных материалов рассматривают малослойные графеновые структуры (МГС), специальные виды сажи, различные варианты нанотрубок, нановолокон, фуллеренов и т.д. Использование этих наноматериалов обусловлено их уникальными характеристиками: большой величиной удельной поверхности, высокой электро- и теплопроводностью, прочностью и зачастую химической и электрохимической инертностью. По мнению большинства исследователей, нанокompозиты на основе углеродных наноформ с оксидами марганца имеют реальные перспективы для использования в катодах ТЭ в качестве катализаторов РВК.

На сегодняшний день предложено много способов получения подобных материалов, однако практически все включают несколько кардинально различающихся технологических стадий. Как правило, на первом этапе для синтеза Mn_3O_4 применяют высокотемпературные или гидротермальные методы. Оксиды, гидроксиды, карбонаты, нитраты и сульфаты марганца могут служить прекурсорами для получения Mn_3O_4 при температуре около $1000^\circ C$ [15]. На втором этапе полученные наночастицы объединяют с проводящим материалом и наиболее распространенными способами для этого являются термическая обработка в среде подходящего органического или неорганического растворителя. Если в случае углеродного субстрата используют графен, то его предварительно получают путем восстановления оксида графена, который в свою очередь получают по методу Хаммерса [16]. Все это говорит о том, что на сегодняшний день нет простого и экологически приемлемого одностадийного синтеза таких нанокompозитов. Хотя высокая каталитическая активность в РВК нанокompозитов углеродных структур с оксидами марганца не вызывает сомнения, упоминаний о существовании одностадийного метода получения таких катализаторов в настоящее время в литературе обнаружить не удалось. В связи с этим, использование электрохимического подхода может стать прорывом в области получения высокоэффективных, стабильных и, не в последнюю очередь, обладающих низкой стоимостью электродных материалов для ТЭ. Электрохимический подход является привлекательным для исследователей с точки зрения разнообразия условий и режимов синтеза углеродных наноструктур: использование широкого спектра всевозможных электролитов, электродов различной геометрической формы и морфологии, широкого диапазона температур, а также многочисленные варианты наложения потенциала, включающие использование моно- или биполярных схем его подключения. Все это нередко позволяет эффективно синтезировать МГС с за-

данными характеристиками в рамках одностадийного только электрохимического процесса. При подаче на электрод напряжения более 15 В может возникнуть электрический разряд, порождающий образование плазменного состояния вещества на и вблизи границы раздела фаз. Взаимодействие плазмы и жидкости представляет собой очень сложную междисциплинарную область исследований, которая включает как физику плазмы, так и гидродинамику, тепломассоперенос, фотохимию, химию радикалов и стабильных веществ. Принято считать, что в электрохимических приложениях исследователи имеют дело с неравновесной плазмой, в которой температура электронов может достигать $100\,000\text{ K}$, а температура газа может поддерживаться на уровне комнатной. Такой вид плазмы широко используется во многих областях промышленности [17]. Что касается экспериментальных работ по исследованию плазмы, создаваемой импульсным, высокочастотным или постоянноточковым электрическим разрядом на границе раствор/газовая среда (микроплазменный разряд), либо в объеме электролита вблизи границы с электродом (так называемая электролизная плазма), в мировой литературе имеются многочисленные публикации по рассмотрению различных аспектов ее возможного использования в промышленных технологиях: в водоподготовке и очистке промышленных стоков [18], для повышения прочностных и антикоррозионных характеристик поверхности изделий из металлов и сплавов [19], для синтеза наночастиц различной природы [20].

В настоящей работе плазмoeлектрохимическое расщепление графита при чередовании импульсов высокого напряжения различной полярности было впервые использовано для одностадийного получения нанокompозита МГС с оксидами марганца и изучена его электрокаталитическая активность в РВК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по расщеплению графита импульсами высокого напряжения проводили в двухэлектродной стеклянной термостатируемой ячейке в водных растворах электролитов: МГС синтезировали в $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, нанокompозит малослойных графеновых структур с оксидами марганца ($Mn_xO_y/\text{МГС}$) – в $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{ M MnSO}_4$. В качестве электродов использовали стержни промышленного графита ГР-280. Последовательность импульсов различной полярности напряжением (U) 300 и -150 В с временем нарастания $\sim 0.5\text{ мкс}$ и длительностью 10 мс подавалась на существенно отличающиеся по размерам графитовые электроды, погруженные в раствор электролита. При этом образование электролизной плазмы происходило при достижении высокой

плотности тока (>20 А/см²) на электроде меньшего размера. При подаче импульсов напряжения различной полярности на графитовые электроды возникала чередующаяся анодно-катодная плазма с частотой повторения 4 Гц. Для предотвращения вскипания раствора, синтез проводили при охлаждении ячейки и перемешивании раствора. Более детальное описание основных физико-химических процессов, происходящих в результате образования электролизной плазмы, приведены в [19, 21]. По окончании процесса для очистки суспензии от следов электролита применяли многократное центрифугирование. На заключительном этапе полученную водную дисперсию подвергали ультразвуковому воздействию в течение 10–20 мин, после чего получали устойчивую суспензию МГС (~ 1 мг/мл) или нанокompозита МГС с оксидами марганца (~ 10 мг/мл).

Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Поверхностные концентрации и природу кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) наряду с характеристикой оксидов марганца проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС-спектры получали с помощью Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с использованием MgK_{α} -излучения (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало 4×10^{-8} Па. Исследованная площадь составляла 300–700 мкм², а информационная глубина – 1–2 нм. Спектры интерпретировали с использованием литературных данных для соответствующих оксидов и углеродных материалов. Образцы для исследования методом СЭМ и РФЭС готовили путем покапельного нанесения суспензии, предварительно обработанной в ультразвуковой ванне, на кремниевую подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения, изображения темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, спектры характеристического рентгеновского излучения в сканирующем режиме и спектры характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды), оснащенного корректором сферических aberrаций DCOR+ и системой из 4 широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X. Ускоряющее напряжение источника составляло 200 кВ. Образцы для исследования методом ПЭМ готовили путем диспергирования порошка в небольшом количестве ацетона с последующим нанесением полученной суспензии на медную сетку, покрытую дырчатым углеродным

слоем Formvar. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с использованием дифрактометра Aeris (Malvern PANalytical B.V., Нидерланды) с CuK_{α} -излучением ($\lambda = 1.5406$ Å). Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью Perkin Elmer Pyris 1 (TA Instrument, США). Образец нагревали в атмосфере воздуха от 25 до 800 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Электрокаталитическую активность исследуемых образцов в РВК оценивали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 (Volta, Россия) с использованием потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил диск диаметром 3 мм из СУ, запрессованный в тефлон, вспомогательным электродом была платиновая проволока, в качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод, относительно которого приведены все величины потенциалов (E). 7 мкл суспензии МГС (1 мг/мл) или Mn_xO_y /МГС (4 мг/мл) с добавлением полимера Nafion в количестве 0.01 мас. %, выступающего в качестве связующего, наносили на поверхность рабочего электрода, предварительно отполированного на 1 мкм порошке Al_2O_3 , а затем высушивали при комнатной температуре в течение ~ 2 ч. Измерения проводили в насыщенном O_2 0.1 М растворе КОН со скоростью развертки потенциала $v = 10$ мВ/с и частотах вращения электрода 900–6400 об./мин. Во всех случаях анализировались кривые, полученные вычитанием фоновых кривых, измеренных в продутом аргоном растворе. Число электронов n , участвующих в электродной реакции, определяли в ходе анализа вольт-амперных кривых с использованием уравнения Коутецкого–Левича [22]:

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

$$j_k = nFkc^0, \quad (2)$$

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0, \quad (3)$$

где j_k и j_d – плотности кинетического и предельного диффузионного тока соответственно, $[j] = \text{мА/см}^2$; k – константа скорости РВК, $[k] = \text{см/с}$; ω – угловая скорость вращения электрода, $[\omega] = \text{рад/с}$; F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; D – коэффициент диффузии кислорода в растворе 0.1 М КОН, $D = 1.9 \times 10^{-5}$ см²/с; ν – кинематическая вязкость раствора 0.1 М КОН, $\nu = 0.01$ см²/с; c^0 – объемная концентрация растворенного кислорода, $c^0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М в растворе 0.1 М КОН [23, 24].

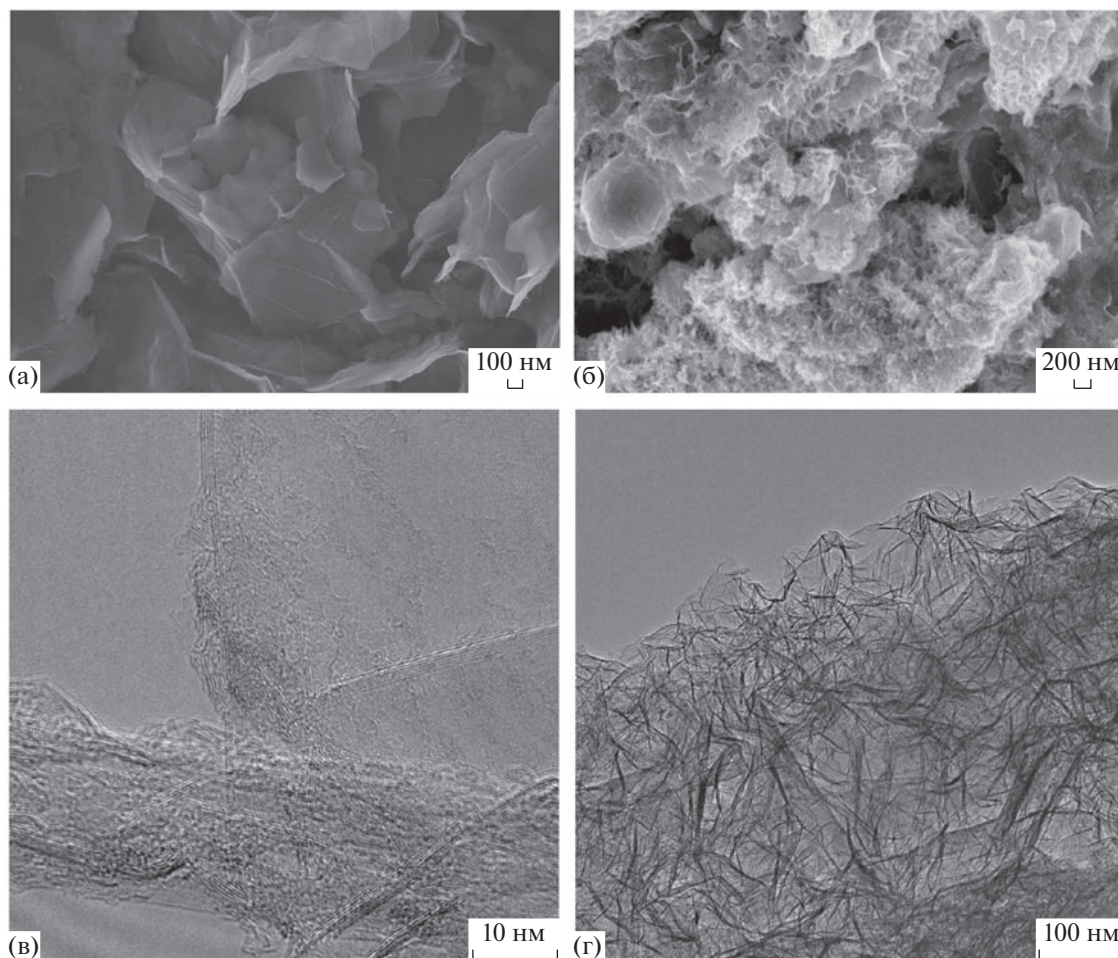


Рис. 1. СЭМ- (а, б) и ПЭМ-изображения (в, г) образцов МГС (а) и $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{МГС}$ (б–г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс плазмоэлектрохимического расщепления графита проводили в режиме чередующихся анодно-катодных импульсов [25], в результате чего получали МГС и нанокомпозит $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{МГС}$. На рис. 1 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения образца $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{МГС}$, а также образца МГС, полученного при таких же условиях и параметрах синтеза в растворе без добавления соли марганца. Из СЭМ-изображений видно, что в обоих случаях образцы представляют собой частично агрегированные, тонкие графеноподобные структуры с характерными латеральными размерами частиц от 0.05 до 0.5 мкм, при этом в случае $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{МГС}$ поверхность покрыта наночастицами оксида марганца, которые имеют игольчатую форму и представляют собой сплошной рыхлый осадок, в котором трудно различить отдельные оксидные наночастицы. Из анализа ПЭМ-изображений было установлено, что в обоих случаях МГС имеют толщину порядка 2–5 нм, причем графеновые слои зачастую собраны в пакеты толщиной от 4 до

15 слоев, которые могут подвергаться значительной деформации. Mn-содержащие фазы в $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{МГС}$ присутствуют в виде объемных хлопьевидных структур (рис. 1), что также подтверждается изображениями темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, которые показывают, что структура некоторых наночастиц близка к таковой для Mn_3O_4 . Карта пространственного распределения элементов указывает на то, что марганец и кислород распределяются на поверхности равномерно, что говорит об образовании наночастиц оксидов марганца, а не металлической фазы Mn.

На рис. 2 приведены C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения исследуемых образцов. Отнесение пиков деконволюции C 1s спектров проводили в соответствии с [26, 27]. Основными линиями, присутствующими в C 1s РФЭ-спектрах, являются линии, относящиеся к атомам углерода в состоянии sp^2 (284.6 ± 0.2 эВ) и sp^3 -гибридизации (285.7 ± 0.2 эВ). При этом в роли КФГ на поверхности МГС выступают гидроксильные/эпок-

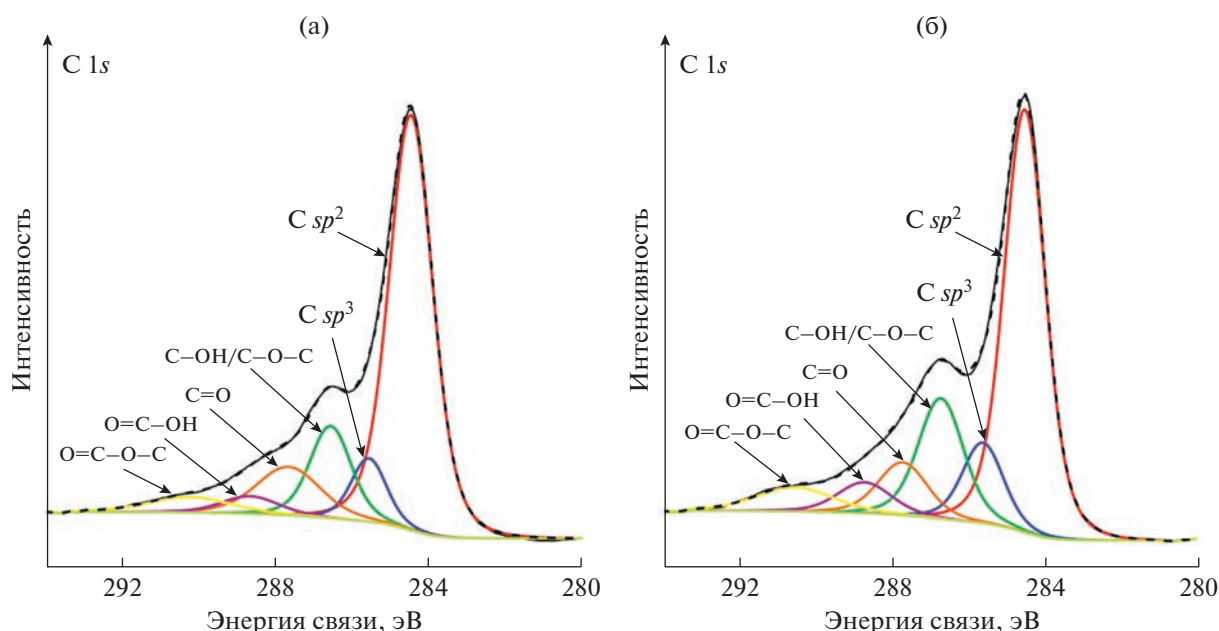


Рис. 2. C 1s РФЭ-спектры высокого разрешения МГС (а) и $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ (б).

сидные (C-OH/C-O-C , 286.6 эВ), карбонильные (C=O , 287.7 эВ) и карбоксильные (COOH , 288.8 эВ) группы. В табл. 1 представлен элементный состав поверхности, полученный методом РФЭС, для $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ и МГС. Видно, что оба образца содержат в основном углерод и кислород, а главное различие между ними заключается в наличии марганца в $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$.

Результаты РФА для $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ свидетельствуют об образовании MnO и Mn_3O_4 на поверхности МГС. На рентгенограмме (рис. 3) наблюдаются четко определяемые пики при 32.4° , 36.1° и 59.6° , отвечающие плоскостям (103), (211) и (224) Mn_3O_4 (PDF-карта № 00-024-0734) соответственно, а также при 34.9° , 40.5° и 58.6° , отвечающие плоскостям (111), (200) и (220) MnO (PDF-карта № 04-005-4310) соответственно. Кроме того, пик при 26.3° относится к дифракционному сигналу кристалла графита и соответствует плоскости (002), согласно карте PDF № 00-056-0159. Исходя из закона Брэгга–Вульфа ($n\lambda = 2d\sin\theta$, где n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения), расчетное межплоскостное расстояние близко к величине 0.34 нм, характерной для графеновых структур.

В работе была предпринята попытка установления степени окисления Mn в наночастицах Mn_xO_y на поверхности МГС из анализа РФЭ-спектра. На рис. 4а приведен спектр высокого разрешения Mn 2p, на котором присутствуют два основных пика при 641.8 ($2p_{3/2}$) и 653.5 эВ ($2p_{1/2}$) с энергией спин-орбитального расщепления 11.7 эВ,

которая характерна для оксидов марганца [28] и подтверждает результаты РФА. Однако интерпретация РФЭ-спектров оксидов и оксигидроксидов марганца, с точки зрения фактической степени окисления, является сложной задачей из-за малого влияния степени окисления марганца на сдвиг энергии связи основного пика $2p_{3/2}$. Тем не менее положение пика $2p_{3/2}$ (641.8 эВ) характерно для образования Mn_3O_4 [29–32], что также согласуется с результатами РФА. Mn_3O_4 может представлять собой $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3$ (т.е., $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$) или 2MnO-MnO_2 (т.е., $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+4}$). В отличие от соединений Mn^{+2} , четкое различие между соединениями Mn^{+3} и Mn^{+4} с помощью РФЭС провести трудно, тем более, когда два или более типов оксидных частиц присутствуют одновременно в образце [33]. Разложение пика $2p_{3/2}$ с использованием смешанных функций Гаусса–Лоренца также не дает точного ответа об образовании Mn^{+3} или Mn^{+4} . Таким образом, результаты РФЭС-анализа частично подтверждают данные РФА, однако не позволяют определить степень окисления марганца на поверхности МГС. По этой причине был проведен анализ с использованием

Таблица 1. Концентрация элементов на поверхности МГС и $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ (по данным РФЭС)

Образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Mn, ат. %
МГС	83.1	15.7	1.2	–
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$	78.0	19.9	1.0	1.1

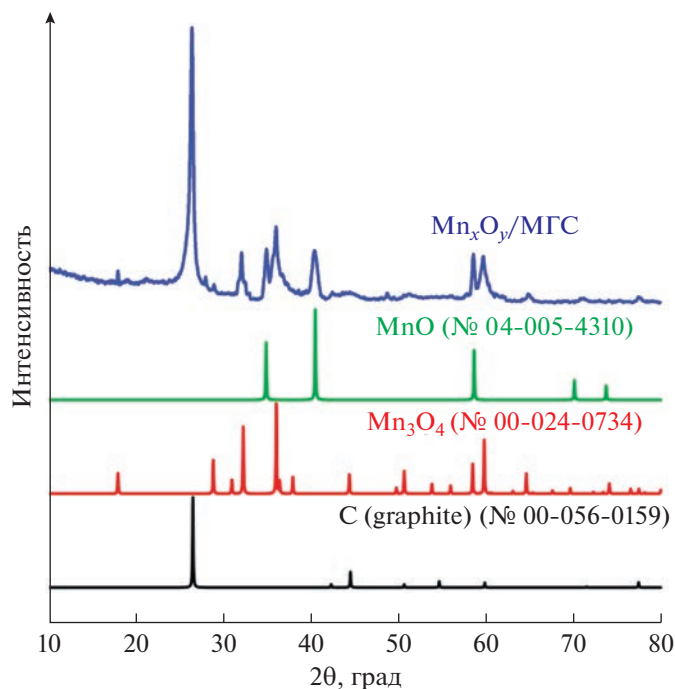


Рис. 3. Рентгенограмма нанокompозита Mn_xO_y/MGC .

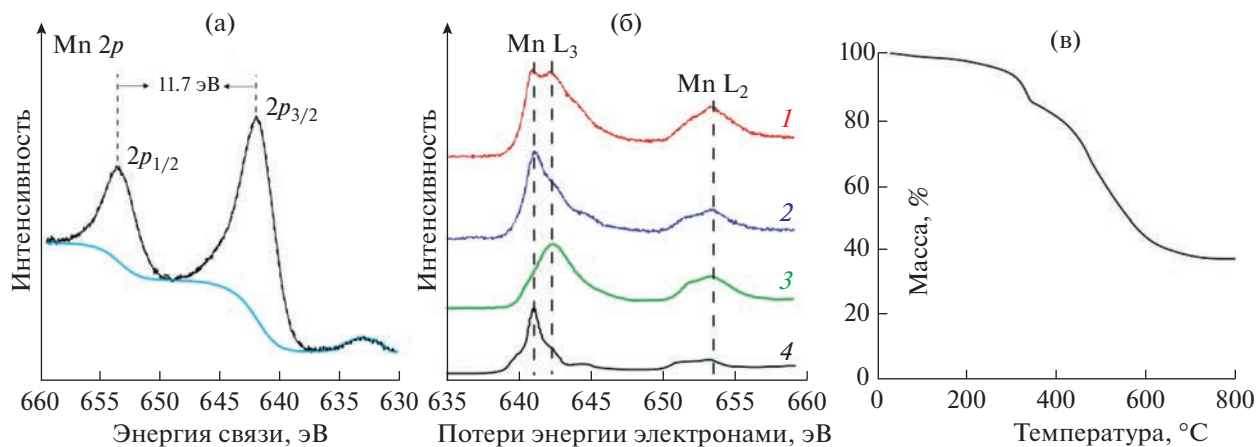


Рис. 4. Mn 2p РФЭ-спектр высокого разрешения нанокompозита Mn_xO_y/MGC (а); спектры СХПЭЭ с различных областей образца Mn_xO_y/MGC (1, 2), а также спектры Mn_2O_3 (3) и MnO (4), приведенные в [34] (б); ТГА-кривая для Mn_xO_y/MGC (в).

спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. На рис. 4б приведены СХПЭЭ-спектры, которые показывают, что валентное состояние Mn соответствует таковому и для Mn_3O_4 (кривая 1), и для MnO (кривая 2) [34]. На рис. 4б также приведены спектры Mn_2O_3 (кривая 3) и MnO (кривая 4), полученные в высокоцитируемой работе [34]. Для частиц Mn_3O_4 линия Mn-L₃ четко состоит из двух основных пиков, примерно соответствующих вкладу Mn^{+2} и Mn^{+3} . Положе-

ние, интенсивность и соотношение пиков Mn-L₃ и Mn-L₂ свидетельствуют об образовании Mn_3O_4 именно в виде $MnO-Mn_2O_3$ (т.е., Mn^{+2}/Mn^{+3}). Из спектров СХПЭЭ также видно, что помимо оксида Mn_3O_4 в образце присутствует MnO . Таким образом, на основании результатов РФА, РФЭС и СХПЭЭ можно заключить, что на поверхности МГС находится 2 типа оксидных частиц: MnO — которые являются малоактивными в РВК, а также Mn_3O_4 — в свою очередь обладающие высокой

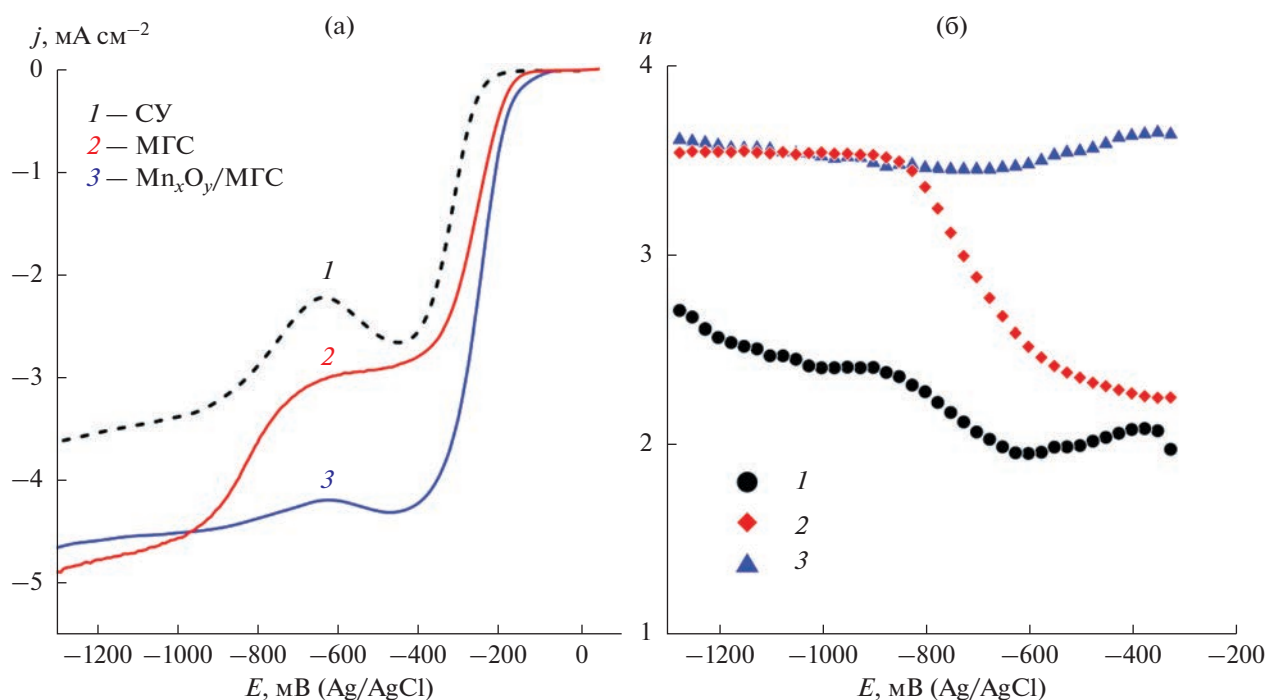


Рис. 5. РВК в насыщенном O_2 растворе 0.1 М КОН при $\nu = 10$ мВ/с и частоте вращения электрода 2000 об./мин (а); соответствующие $n(E)$ -кривые (б).

каталитической активностью в РВК [10]. По результатам ТГА, суммарное массовое содержание оксидов составило около 40 мас. % (рис. 4в). При этом следует отметить, что установить соотношение MnO/Mn_3O_4 в композите на данный момент не представляется возможным.

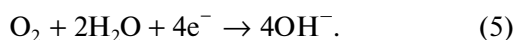
На основании сравнения электронно-микроскопических изображений, а также РФЭ-спектров С 1s для МГС и $Mn_xO_y/МГС$ можно предположить, что процесс расщепления графита существенно не изменяется при добавлении в раствор солей марганца. Качественное описание такого расщепления при воздействии электролизной плазмы приведено в [25]. Было также показано, что важным обстоятельством, сопутствующим электрохимическому расщеплению графитового электрода, является атака его поверхности активными интермедиатами, в основном ОН- и Н-радикалами, образующимися при окислении и восстановлении воды соответственно, что приводит к функционализации поверхности МГС кислородсодержащими функциональными группами, см. напр. [25]. По этой причине проведем качественное рассмотрение только процесса декорирования поверхности МГС оксидами марганца. На электроде с малой площадью контактируемой с электролитом поверхности, где происходит генерация электролизной плазмы, при катодном импульсе потенциала наряду с выделением водорода может происходить осаждение на поверхно-

сти графита металлических частиц марганца [35]. При этом важно отметить, что в приэлектродном слое могут находиться ионы Mn^{2+} , к моменту окончания импульса не претерпевшие восстановления до металлического марганца [36]. При смене полярности импульса электрод становится анодом и происходит ряд характерных анодных реакций: выделение кислорода, а также окисление металлических частиц Мп и ионов Mn^{2+} с образованием сложного оксида Mn_3O_4 [37–40], в котором могут участвовать активные радикалы $\cdot OH$, являющиеся интермедиатами реакции выделения кислорода, а также образующиеся в результате диссоциации водяного пара в электрическом разряде [41].

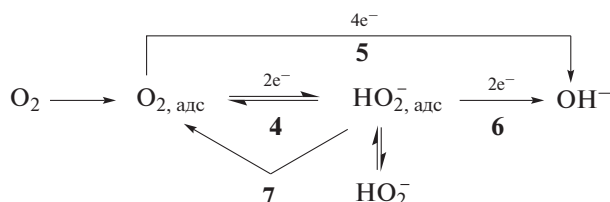
Активность синтезированных катализаторов в РВК исследовали методом вращающегося дискового электрода в насыщенном O_2 растворе 0.1 М КОН. На рис. 5а приведены вольт-амперные зависимости для МГС, $Mn_xO_y/МГС$, а также для исходного СУ. Из рисунка видно, что электрокаталитическая активность $Mn_xO_y/МГС$ выше, чем для МГС и исходного СУ, которая проявляется в уменьшении перенапряжения РВК и в увеличении общего тока реакции, где значительный рост наблюдается в интервале потенциалов от -200 до -300 мВ, что, несомненно, важно при использовании катализаторов такого типа в катодах топливных элементов. Потенциалы полуволны первой волны восстановления кислорода для исходно-

го СУ, МГС и $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ составляют -310 , -270 и -220 мВ соответственно. Анализ экспериментальных данных по уравнению Коутецкого—Левича показал, что общее количество электронов, участвующих в РВК на $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$, составляет около 3.8 в интервале E от -300 до -500 мВ, что свидетельствует о заметной электрокаталитической активности данного образца.

Что касается механизма, то следует отметить, что РВК является сложным многостадийным процессом, который в щелочной среде может приводить к образованию двух стабильных продуктов — гидропероксид-иона и/или гидроксид-иона:



Наиболее общая схема параллельно-последовательных реакций может быть представлена следующим образом [42]:



На основании полученных в работе результатов мы предполагаем, что на $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ первая волна отвечает параллельному протеканию реакций (4) и (5), причем преимущественно протекает полное восстановление кислорода до ионов OH^- , а также в малой степени неполное двухэлектронное восстановление до ионов HO_2^- . При этом гидропероксид-ионы могут далее восстанавливаться до воды (реакция 6) [43] или диспропорционировать (реакция 7) на наночастицах Mn_3O_4 . Согласно современным представлениям, в нашем случае активными центрами каталитического восстановления кислорода могут быть карбонильные (хинонные) группы [44, 45] и наночастицы Mn_3O_4 на поверхности углеродной подложки. Однако количественно определить вклад каждого из этих компонентов в каталитическую активность композита представляется затруднительным. При этом мы можем полагать, что при перекрывании диффузионных радиусов более активного катализатора, в нашем случае Mn_3O_4 , активность КФГ будет подавлена, т.е. при достаточно высокой поверхностной концентрации Mn_3O_4 на таких центрах РВК практически не протекает, см. напр. [46]. Из этого следует, что наиболее реалистичным представляется предположение об усилении каталитической активности оксидов марганца при их нахождении на поверхности МГС, функционализированной карбонильными группами.

И хотя точный механизм работы активного центра электрокатализа РВК установить сложно, не вызывает сомнений, что высокая каталитическая активность обусловлена присутствием оксидных наночастиц марганца, а именно Mn_3O_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый способ одностадийного синтеза бесплатиновых катализаторов РВК путем плазмоэлектрохимического расщепления графита в электролите на основе 1 М Na_2SO_4 с добавлением сульфата марганца. Показано, что катализатор представляет собой малослойные графеновые структуры толщиной 4–15 графеновых слоев, декорированные наночастицами оксидов марганца Mn_3O_4 и MnO . Выявлено, что полученный нанокompозит обладает высокой электрокаталитической активностью в РВК, которая выражается в снижении перенапряжения РВК и протекании электродной реакции преимущественно по четырехэлектронному пути.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, Z., Nie, H.G., Chen, X., Chen, X.H., and Huang, S.M., Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2013, vol. 236, p. 238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.057>
2. Jaouen, F., Proietti, E., Lefevre, M., Chenitz, R., Dodelet, J.P., Wu, G., Chung, H.T., Johnston, C.M., and Zelenay, P., Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, no. 1, p. 114. <https://doi.org/10.1039/c0ee00011f>
3. Shao, M.H., Chang, Q.W., Dodelet, J.P., and Chenitz, R., Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 6, p. 3594. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
4. Do, M.N., Berezina, N.M., Bazanov, M.I., Gyseinov, S.S., Berezina, M.M., and Koifman, O.I., Electrochemical behavior of a number of bispyridyl-substituted porphyrins and their electrocatalytic activity in molecular oxygen reduction reaction, *J. Porphyrins Phthaloc.*

- cyanines*, 2016, vol. 20, p. 615.
<https://doi.org/10.1142/s1088424616500437>
5. Petrii, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 2, p. 159.
<https://doi.org/10.1070/rcr4438>
 6. Shao, Q., Li, F.M., Chen, Y., and Huang, X.Q., The Advanced Designs of High-Performance Platinum-Based Electrocatalysts: Recent Progresses and Challenges, *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 5, no. 16, p. 1800486.
<https://doi.org/10.1002/admi.201800486>
 7. Wang, D.L., Xin, H.L.L., Hovden, R., Wang, H.S., Yu, Y.C., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., and Abruña, H.D., Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, no. 1, p. 81.
<https://doi.org/10.1038/nmat3458>
 8. Liu, G., Li, X.G., Ganesan, P., and Popov, B.N., Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2853.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.055>
 9. Liang, Y.Y., Li, Y.G., Wang, H.L., Zhou, J.G., Wang, J., Regier, T., and Dai, H.J., Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, no. 10, p. 780.
<https://doi.org/10.1038/nmat3087>
 10. Bikkarolla, S.K., Yu, F.J., Zhou, W.Z., Joseph, P., Cumpson, P., and Papakonstantinou, P., A three-dimensional Mn₃O₄ network supported on a nitrogenated graphene electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 35, p. 14493.
<https://doi.org/10.1039/c4ta02279c>
 11. Zhang, M.M., Li, R., Chang, X.X., Xue, C., and Gou, X.L., Hybrid of porous cobalt oxide nanospheres and nitrogen-doped graphene for applications in lithium-ion batteries and oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2015, vol. 290, p. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.178>
 12. Lee, J.A., *New concise inorganic chemistry*, N.Y.: Van Nostrand Reinhold Co., 1977. 505 p.
 13. Stobbe, E.R., de Boer, B.A., and Geus, J.W., The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today*, 1999, vol. 47, no. 1–4, p. 161.
[https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00296-x](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00296-x)
 14. Zwinkels, M.F.M., Jaras, S.G., Menon, P.G., and Griffin, T.A., Catalytic materials for high-temperature combustion, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, vol. 35, no. 3, p. 319.
<https://doi.org/10.1080/01614949308013910>
 15. Vazquez-Olmos, A., Rodon, R., Rodriguez-Gattorno, G., Mata-Zamora, M.E., Morales-Leal, F., Fernandez-Osorio, A.L., and Saniger, J.M., One-step synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles: Structural and magnetic study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 291, no. 1, p. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.005>
 16. Hummers, Jr W.S. and Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, no. 6, p. 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
 17. Liu, C.J., Vissokov, G.P., and Jang, B.W.L., Catalyst preparation using plasma technologies, *Catal. Today*, 2002, vol. 72, p. 173.
[https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(01\)00491-6](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(01)00491-6)
 18. Yui, H., Someya, Y., Kusama, Y., Kanno, K., and Banno, M., Atmospheric discharge plasma in aqueous solution: Importance of the generation of water vapor bubbles for plasma onset and physicochemical evolution, *J. Appl. Phys.*, 2018, vol. 124, p. 103301.
<https://doi.org/10.1063/1.5040314>
 19. Belkin, P.N., Yerokhin, A., and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1194.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>
 20. Morishita, T., Ueno, T., Panomsuwan, G., Hieda, J., Yoshida, A., Bratescu, M.A., and Saito, N., Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes, *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, p. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep36880>
 21. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Piven, N.P., and Manzhos, A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, no. 5, p. 535.
<https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1607750>
 22. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Fundamentals and applications: Electrochemical methods*, N.Y.: Wiley, 2001. 864 p.
 23. Qu, L.T., Liu, Y., Baek, J.B., and Dai, L.M., Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 3, p. 1321.
<https://doi.org/10.1021/nn901850u>
 24. Jurmann, G. and Tammeveski, K., Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 597, no. 2, p. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.002>
 25. Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Kabachkov, E.N., Shulga, Y.M., Lobach, A.S., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., One-step plasma electrochemical synthesis and oxygen electrocatalysis of nanocomposite of few-layer graphene structures with cobalt oxides, *Mater. Today Energy*, 2020, vol. 17, p. 100459.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100459>
 26. Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., and Ruoff, R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 7, p. 1558.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
 27. Gardner, S.D., Singamsetty, C.S.K., Booth, G.L., He, G.R., and Pittman, C.U., Surface characterization of carbon-fibers using angle-resolved XPS and ISS, *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 5, p. 587.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00144-o](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00144-o)
 28. Tan, B.J., Klabunde, K.J., and Sherwood, P.M.A., XPS studies of solvated metal atom dispersed catalysts—

- evidence for layered cobalt manganese particles on alumina and silica, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, no. 3, p. 855.
<https://doi.org/10.1021/ja00003a019>
29. An, G.M., Yu, P., Xiao, M.J., Liu, Z.M., Miao, Z.J., Ding, K.L., and Mao, L.Q., Low-temperature synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors, *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 27, p. 7.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/27/275709>
 30. Apte, S.K., Naik, S.D., Sonawane, R.S., Kale, B.B., Pavaskar, N., Mandale, A.B., and Das, B.K., Nanosize Mn_3O_4 (Hausmannite) by microwave irradiation method, *Mater. Res. Bull.*, 2006, vol. 41, no. 3, p. 647.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.028>
 31. Dicastro, V. and Polzonetti, G., XPS study of MnO oxidation, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1989, vol. 48, nos. 1–2, p. 117.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)80009-x](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)80009-x)
 32. Murray, J.W., Dillard, J.G., Giovanoli, R., Moers, H., and Stumm, W., Oxidation of Mn(II)—initial mineralogy, oxidation-state and aging, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, vol. 49, no. 2, p. 463.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90038-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90038-9)
 33. Ardizzzone, S., Bianchi, C.L., and Tirelli, D., Mn_3O_4 and gamma- MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 1998, vol. 134, no. 3, p. 305.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00219-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00219-7)
 34. Laffont, L. and Gibot, P., High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to Mn_3O_4 nanoparticles, *Mater. Charact.*, 2010, vol. 61, no. 11, p. 1268.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.001>
 35. Zhang, X., Zhang, X., Liu, Z., Tao, C., and Quan, X., Pulse current electrodeposition of manganese metal from sulfate solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, p. 103010.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103010>
 36. Wei, Q., Ren, X., Du, J., Wei, S., and Hu, S., Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor, *Miner. Eng.*, 2010, vol. 23, p. 578.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.009>
 37. Peng, T., Xu, L., and Chen, H., Preparation and characterization of high specific surface area Mn_3O_4 from electrolytic manganese residue, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2010, vol. 8, no. 5, p. 1059.
<https://doi.org/10.2478/s11532-010-0081-4>
 38. Yousefi, T., Golikand, A.N., Mashhadizadeh, M.H., and Aghazadeh, M., Hausmannite nanorods prepared by electrodeposition from nitrate medium via electro-generation of base, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, vol. 43, no. 4, p. 614.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.01.003>
 39. Koza, J.A., Schroen, I.P., Willmering, M.M., and Switzer, J.A., Electrochemical synthesis and nonvolatile resistance switching of Mn_3O_4 thin films, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 15, p. 4425.
<https://doi.org/10.1021/cm5014027>
 40. Zhou, X., Meng, T., Yi, F., Shu, D., Li, Z., Zeng, Q., Gao, A., and Zhu, Z., Supramolecular assisted fabrication of Mn_3O_4 anchored nitrogen-doped reduced graphene oxide and its distinctive electrochemical activation process during supercapacitive study, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 370, p. 137739.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137739>
 41. Engel, A. von, *Ionized Gases* 2nd ed., Oxford: Clarendon Press, 1965. 325 p.
 42. Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. М.: Наука, 1987. 248 с. [Tarasevich, M.R., Khrushcheva, E.I., and Filinovsky, V.Yu., *Rotating Ring Disk Electrode* (in Russian), Moscow: Nauka, 1987. 248 p.]
 43. Bonnefont, A., Ryabova, A.S., Schott, T., Kerangueven, G., Istomin, S.Y., Antipov, E.V., and Savinova, E.R., Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 14, p. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.010>
 44. Zhang, H., Lv, K., Fang, B., Forster, M.C., Dervisoglu, R., Andreas, L.B., Zhang, K., and Chen, S.L., Crucial role for oxygen functional groups in the oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbons, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 942.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.175>
 45. Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Khodos, I.I., and Krivenko, A.G., One-step synthesis of nitrogen-doped few-layer graphene structures decorated with $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ nanoparticles for highly efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Mendeleev Commun.*, 2022, vol. 32, no. 3, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.020>
 46. Ward, K.R., Lawrence, N.S., Hartshorne, R.S., and Compton, R.G., The theory of cyclic voltammetry of electrochemically heterogeneous surfaces: comparison of different models for surface geometry and applications to highly ordered pyrolytic graphite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, no. 20, p. 7264.
<https://doi.org/10.1039/c2cp40412e>

УДК 544.6

ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ НЕГОЛИТ ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЙ

© 2023 г. М. М. Петров^{а, *}, Д. В. Чикин^а, А. Д. Крючков^б, Л. З. Абунаева^а,
А. Е. Антипов^а, Е. В. Скорб^б

^аНОЛ ЭМХИТ, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бНОЦ Инфохиимии Университета ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: mikepetrov@gmail.com

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

2,7-дисульфокислота антрахинона (AQDS) — это органическое электроактивное соединение, которое, благодаря своим высокой растворимости, а также обратимости и скорости протекающих редокс-реакций, перспективно для изготовления электролитов проточных редокс-батарей и других энергетических применений. Однако его широкое применение на данный момент ограничено — прежде всего из-за склонности к побочным химическим реакциям и образованию хингидронных комплексов между различными редокс-формами молекулы. В работе изучается возможность нейтрализации этих недостатков за счет простого метода функционализации AQDS с введением поликатиона полидиаллилдиметиламмония (pDADMAC). Показано, что в данной смеси образуются ионные комплексы, что приводит к подавлению образования хингидронных соединений. При этом смеси pDADMAC/AQDS сохраняют редокс-активность и могут быть использованы в качестве негोलита антрахинон-бромной проточной редокс-батареи (АБПРБ), а все ключевые характеристики такой батареи оказываются сопоставимы с АБПРБ, использующей чистую AQDS. Для pDADMAC/AQDS с 0.1 М AQDS разрядная мощность при состоянии заряда батареи 100% составляет 105 мВт/см², при 50% — 65 мВт/см², а энергетическая эффективность по итогам 5 заряд-разрядных циклов составляла 57.4%. В перспективе состав ионных комплексов pDADMAC/AQDS может быть оптимизирован так, чтобы сохранить редокс-характеристики и растворимость AQDS и одновременно обеспечить снижение интенсивности побочных химических реакций, в том числе образования хингидронных комплексов.

Ключевые слова: проточная редокс-батарея, органическая проточная редокс-батарея, неголит, антрахинон, сульфопроизводные антрахинона, синхронная спектроскопия электрохимия

DOI: 10.31857/S0424857023040114, **EDN:** AQQIYM

ВВЕДЕНИЕ

Проточные редокс-батареи (ПРБ) — это перспективный вид вторичных химических источников тока, в которых электричество запасается в форме химической энергии связи электроактивных молекул двух электролитов [1]. Их используют для создания накопителей электроэнергии большой емкости, способных работать в узлах энергосетей, чтобы сглаживать дисбаланс между объемами производимой и потребляемой энергии, который в ближайшее время будет увеличиваться в связи с распространением альтернативных источников энергии, для которых характерен нерегулярный характер производства электричества [2]. Существует множество типов проточных батарей, использующих различные электролиты

[3]. Среди них по уровню проработанности особенно выделяются полностью ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ), в которых в качестве электролитов используются соли ванадия в водных растворах кислот. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими ПРБ, но при достигнутом уровне ключевых характеристик их дальнейшее распространение сдерживает высокая цена ванадиевых электролитов, на которые приходится до 50% себестоимости энергоустановки на основе ВПРБ [4].

Один из альтернативных вариантов солям ванадия — различные органические соединения, которые могут быть получены из доступных прекурсоров и теоретически обеспечивают большую плотность хранимой энергии. Благодаря высокой

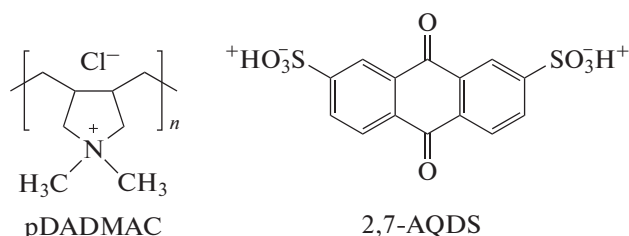


Рис. 1. Химическая структура 2,7-AQDS и pDADMAC.

скорости протекающих редокс-реакций, хорошей растворимости и подходящим редокс-потенциалам, особое внимание среди них занимают различные производные антрахинона, особенно 2,7-дисульфокислота антрахинона (2,7-AQDS, далее в тексте работы это соединение называется также AQDS). В 2014 г. была показана антрахинон-бромная ПРБ (АБПРБ), использующая в качестве неолита сернокислый раствор 2,7-AQDS, а посолита – раствор HBr в воде [5]. Эта батарея демонстрировала удельную мощность 0.6 Вт/см² и высокую величину коэффициента удержания емкости при плотности тока 200 мА/см², что открывало хорошие возможности для ее практического применения в будущем. В последующих работах концепция АБПРБ интенсивно развивалась. Удельная мощность ячейки была повышена до 1 Вт/см² [6], а условия циклических заряд-разрядных испытаний были оптимизированы, так что энергетическая эффективность системы стала составлять 99% [7].

Кроме того, 2,7-AQDS совмещают в составе ПРБ с другими редокс-парами помимо Br⁻/Br₂ [8–10] и исследуют различные производные антрахинона [11], а сам 2,7-AQDS применяют не только в ПРБ, но и в других устройствах – например, топливных элементах, микробных топливных элементах и гибридных накопителях энергии [12–15].

Однако у AQDS есть свои недостатки. Во-первых, многократные редокс-превращения этой молекулы сопровождаются побочными химическими реакциями, приводящими к деградации AQDS и, как следствие, потери разрядной емкости, а также ухудшению других ключевых характеристик [16]. Наибольший вклад вносит реакция диспропорционирования восстановленного AQDSH₂ на исходный AQDS и неэлектроактивный антрон [17]. Во-вторых, молекулы AQDS и AQDSH₂, присутствующие вместе в неолите, при промежуточных состояниях заряда батареи (СЗБ) склонны образовывать хингидронные комплексы, удерживающиеся за счет водородных связей, π–π стэкинга и других нековалентных взаимо-

действий. Формирование этих комплексов приводит к снижению разрядной емкости неолита, уменьшению константы скорости гетерогенного переноса заряда в протекающих редокс-реакциях, а также к увеличению вязкости неолита, что неизбежно вызывает повышение затрат энергии на подачу электролитов через ПРБ [18, 19].

Упомянутые недостатки могут быть нивелированы за счет использования макромолекулярного инжиниринга, т.е. создания молекулярных систем, сочетающих низкомолекулярные электроактивные соединения и макромолекулы (в том числе полимерные). С применением подобного подхода уже были изготовлены и испытаны в качестве электролитов ПРБ различные составы: мицеллизированные производные антрахинона [20], микрогели с введенными функциональными группами (2,2,6,6-тетраметилпиперидина-1-ил)оксила ТЕМПО [21], комплексы гость–хозяин на основе солей бипиридиния и циклодекстрина [22], а также редокс-активные коллоиды на основе виологенов, сшитых поли(винилбензилхлорид)ом [23]. Все эти составы обладали ярко выраженными редокс-свойствами, а макромолекулярная функционализация помогала добиться улучшения тех или иных характеристик исходных электроактивных компонентов – например, редокс-стабильности низкомолекулярных органических соединений или их склонности к кроссоверу.

В данной работе продуктивность такого подхода исследуется на примере смесей AQDS и неэлектроактивного полимера pDADMAC. Молекула AQDS является дианионом, а pDADMAC – поликатионом (см. рис. 1), поэтому они могут образовывать между собой ионные комплексы [24], что способно снизить склонность AQDS к побочным химическим реакциям, а также образованию хингидронных комплексов. При этом функционализация AQDS поликатионом может проводиться за счет простого смешивания веществ.

Редокс-поведение полученных смесей охарактеризовано с помощью методов циклической вольтамперометрии, в том числе при различных молярных соотношениях AQDS и pDADMAC. Также они были испытаны в качестве неолита АБПРБ: получены поляризационные кривые при различных СЗБ и проведены циклические заряд-разрядные испытания. Наконец, влияние pDADMAC на интенсивность образования хингидронных комплексов оценена с помощью метода синхронной спектроскопии электрохимии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление электролитов

Для приготовления AQDS в кислой форме через предварительно подготовленную ионообмен-

ную колонку с катионитом КУ-2-8 (“АЗОТ”, Украина) прокачивалась динатриевая соль антрахинон-2,7-дисульфокислоты (>97.0%, “ТСІ”, Япония), растворенная в дистиллированной воде. После достижения нейтрального pH на выходе полученный раствор упаривался на роторном испарителе до объема нужной концентрации. В качестве фонового электролита использовалась серная кислота (95–98%, “Сигма Тек”, Россия).

Посолит готовился за счет медленного добавления при перемешивании к раствору бромистоводородной кислоты (47–48%, “Вектон”, Россия) навески бромата лития, синтезированного согласно методике [25]. После реакции конпропорционирования получался раствор молекулярного брома Br₂ в бромоводороде HBr.

Для приготовления смесей водный раствор pDADMAC (Sigma Aldrich, США, 20 мас. %, 400–500 kDa, противоион – хлорид-анион) в необходимом количестве прикапывался к серноокислому раствору AQDS при постоянном перешивании на магнитной мешалке. После смешивания растворов образовывалась стабильная коллоидная система, которая не выпадала в осадок в течение как минимум 10 ч. Все электрохимические эксперименты проводились, не менее чем через 4 ч после смешивания. Молярное соотношение pDADMAC/AQDS менялось от эксперимента к эксперименту. При снятии циклических вольтамперограмм (ЦВА) оно составляло 12/10 (концентрация pDADMAC – 2 мг/мл), 18/10 (3 мг/мл), 65/10 (10 мг/мл) 135/10 (20 мг/мл), 3 (40 мг/мл). При использовании в качестве неголита отношение pDADMAC/AQDS равнялось 6/10 (10 мг/мл).

Измерения в трехэлектродной ячейке

Исследование электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии проводилось в стеклянной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре (25°C) в экранированной, во избежание наводок от внешних электромагнитных полей, клетке Фарадея. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод (диск, диаметр 3 мм), вспомогательный электрод выполнен из платины, электрод сравнения Ag/AgCl (нас. KCl). В экспериментах использовался двухкамерный электрод сравнения собственной конструкции: одна камера была заполнена насыщенным раствором KCl, а другая – фоновым электролитом (0.1 М H₂SO₄). Измерение проводилось в инертной среде с использованием линии Шленка. Скорости развертки менялись от 10 мВ/с до 10 В/с.

В экспериментах использовался потенциостат-гальваностат Autolab 302N FRA (Metrohm, Нидерланды).

Испытания антрахинон-бромной проточной батареи

Испытания проводились в мембранно-электродном блоке (МЭБ, далее называется разрядной ячейкой) классической конструкции. В качестве мембраны использовался Nafion 211 (Chemours, США), электродного материала – углеродный войлок GFD 4.6 мм (SGL Carbon, Германия), проточное поле было изготовлено в биполярной графитовой пластине (плотность 1.83 г/см³), тип проточного поля – равнодоступное. Активная площадь ячейки составляла 4 см². Подача электролита осуществлялась с помощью перистальтического насоса Schenchen Pump LabV1 (Китай). В качестве неголита использовалось 10 мл 0.1 М AQDS в 2.5 М H₂SO₄ или смеси pDADMAC/AQDS с эквивалентной концентрацией AQDS и H₂SO₄. В качестве посолита – 50 мл 0.5 М Br₂/3.5 М HBr.

Все измерения проводились в условиях герметичной инертной атмосферы с использованием потенциостата-гальваностата Р-200Х (Элинс, Россия). Первичное заряджение ячейки проводилось в потенциостатическом режиме при наложении 1.3 В. Поляризационные кривые при СЗБ 100% измерялись с помощью линейной развертки потенциала от потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) ячейки, при СЗБ 50% – в гальваностатическом режиме с наложением чередующихся по знаку и возрастающих по модулю плотностей тока. Омическое сопротивление разрядных ячеек оценивалось по высокочастотному участку импеданса. Для проведения измерения электрохимической импеданс-спектроскопии использовался потенциостат-гальваностат Р-45Х (Элинс, Россия).

Циклические заряд-разрядные испытания проводились в гальваностатическом режиме с наложением плотности тока 75 мА/см². Пределы по напряжению – 0 и 1.3 В.

Синхронные спектроскопические измерения

Для проведения экспериментов использовался оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-1024 (Avantes, США) и проточная спектрофотометрическая кювета собственной конструкции [26], установленная в контуре циркуляции неголита непосредственно перед МЭБ. Оптическая длина пути в данной ячейке регулируется с помощью прокладок, изготовленных из тефлона, в данном эксперименте длина пути составляла 200 мкм, в качестве спектра сравнения использовался спектр 2.5 М H₂SO₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ЦВА

Редокс-превращение AQDS/AQDSH₂ в кислых средах характеризуется высокой обратимостью и скоростью, константа гетерогенного переноса заряда $k_s = 7.2 \times 10^{-3}$ см/с [5]. Также редокс-превращение является двухэлектронным и двухпротонным, но вследствие высоких значений k_s и близких стандартных потенциалов различных стадий 2e⁻ и 2H⁺ на ЦВА в широком диапазоне скоростей развертки для изомеров 2,6-AQDS и 2-AQS (они практически идентичны 2,7-AQDS с точки зрения редокс-отклика) присутствует только одна пара редокс-пиков [27].

Для того, чтобы лучше понять, как введение полиэлектролита pDADMAC влияет на редокс-поведение AQDS, а также оценить перспективы использования смеси AQDS/pDADMAC в качестве неголита проточных редокс-батарей, была проведена серия измерений ЦВА при различных молярных соотношениях pDADMAC/AQDS (в диапазоне от 12/10 до 3) и скоростях развертки (от 10 мВ/с до 10 В/с). На рис. 2 приведены вольтамперограммы, полученные для соотношения 12/10, поскольку каждая молекула AQDS несет два отрицательных заряда, а каждое мономерное звено pDADMAC — только один положительный, при таком составе в смеси AQDS/pDADMAC априори остались свободные молекулы AQDS даже в том случае, если все заряженные звенья полиэлектролита связались с низкомолекулярными дианионами. На рис. 2а приведены вольтамперограммы в исходном виде, на рис. 2б — со значениями токов, нормированными на $v^{0.5}$, что позволяет легче визуальнее проследить эволюцию редокс-отклика при изменении скорости развертки.

На рис. 2б видно, что при $v = 10$ мВ/с на ЦВА представлена пара редокс-пиков с потенциалом полувольты $E_{1/2} = 55$ мВ. Стандартный потенциал редокс-пары AQDS/AQDSH₂ составляет $E^\circ = 220$ мВ отн. стандартного водородного электрода (СВЭ) [28]. С учетом потенциала использованного Ag/AgCl-электрода сравнения, а также нернстовского смещения потенциала редокс-пары AQDS/AQDSH₂, продиктованного двухпротонным характером редокс-превращения, приведенное выше значение $E_{1/2}$ соответствует редокс-паре AQDS/AQDSH₂. Однако расстояние между пиками $\Delta E = 72$ мВ значительно превосходит теоретическое значение в 29 мВ для 2H⁺. Это свидетельствует о квазиобратимом характере и значительных кинетических ограничениях редокс-поведения смеси pDADMAC/AQDS.

С повышением скорости развертки потенциала эти особенности становятся еще более явными: как видно из рис. 2б, расстояние между редокс-пиками становится еще больше, в первую

очередь за счет заметного смещения пика окисления в анодную сторону (кривые 2 и 3). Более того, при скоростях 5000 и 10000 мВ/с (кривые 4 и 5) заметно меняется характер зависимости: пик окисления разделяется на два пика, один из которых продолжает смещаться в анодную сторону с повышением v , а другой, наоборот, смещен практически к изначальному положению пика окисления при $v = 10$ мВ/с. Также слабо выраженный дополнительный пик наблюдается и для восстановления.

Такие изменения показывают, что введение полиэлектролита pDADMAC заметно повлияло на редокс-поведение AQDS. Для того, чтобы прояснить природу этого эффекта, были проведены эксперименты с варьированием молярного соотношения pDADMAC/AQDS. Циклические вольтамперограммы данных смесей приведены на рис. 3. Необходимо отметить, что ЦВА AQDS были сняты в пределах потенциалов от -0.2 до 0.3 В, в то время как для смесей pDADMAC/AQDS эти пределы были значительно расширены (от -0.4 до 0.5 В), для того чтобы корректно отобразить новые редокс-пики — прежде всего пик окисления, заметно смещенный в анодную область.

На рис. 3а видно, что с повышением относительного содержания pDADMAC в смеси редокс-отклик системы при $v = 10$ мВ/с меняется только незначительно: на ЦВА остается пара редокс-пиков, соответствующих превращениям AQDS/AQDSH₂, единственное изменение — это увеличение расстояния между пиками с повышением доли pDADMAC. При скорости $v = 10$ В/с картина уже заметно отличается. Здесь для смесей с избытком pDADMAC в пересчете на заряд (кривые 3 и 4) наблюдается только одна пара редокс-пиков с сильно искаженной по сравнению с ЦВА AQDS формой (выраженная асимметрия и уширение пиков, значительное увеличение расстояния между пиками). А на ЦВА смеси с избытком AQDS (кривая 2), как и описано выше, наблюдается две пары редокс-пиков, одна из которых по своему положению практически соответствует пикам чистого AQDS (кривая 1).

Полученные данные указывают на то, что в смесях образуются комплексы между молекулами поликатиона pDADMAC и низкомолекулярного электроактивного дианиона AQDS. Эти соединения сохраняют электроактивность за счет все тех же карбонильных групп в составе сульфированных антрахинонов, однако их редокс-превращения уже, вероятно, протекают по *СЕ*-механизму, где *С* — химическая реакция диссоциации комплексного соединения AQDS/pDADMAC на ионы, а *Е* — последующая гетерогенная реакция окисления или восстановления [29].

При этом характерная скорость химической реакции такова, что на временных масштабах, за-

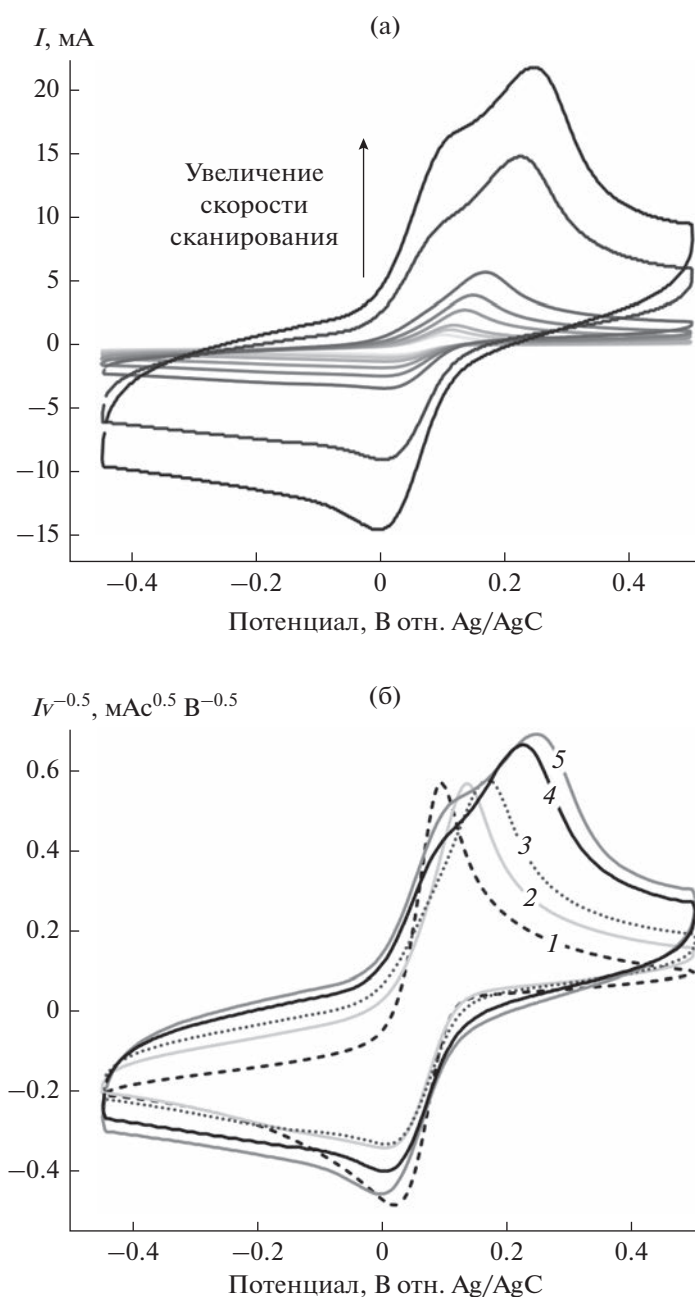


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы pDADMAC/AQDS (1 mM AQDS, молярное соотношение pDADMAC/AQDS 12/10) в фоновом электролите 2.5 M H₂SO₄. (а) ЦВА для скоростей развертки v : 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 5000 и 10000 мВ/с, (б) ЦВА с силой тока, нормированной на $\sqrt{v}$. Кривые 1 – 10; 2 – 250; 3 – 1000; 4 – 5000; 5 – 10000 мВ/с.

даваемых скоростью развертки 10 мВ/с, CE -механизм редокс-реакции не приводит к возникновению значительных перенапряжений и все исследованные составы (чистый AQDS, смеси с избытком AQDS и с избытком pDADMAC) ведут себя практически идентично. Возможны только небольшие отличия вследствие того, что введение полиэлектролита pDADMAC влияет на характер электростатических взаимодействий в фоновом электролите. При развертке 10 В/с характерные

временные масштабы снятия ЦВА и диссоциации комплексов сравниваются, и на ЦВА смесей с избытком AQDS видно две пары редокс-пиков: одна соответствует редокс-превращениям свободного AQDS, а другая – редокс-превращениям AQDS, связанным с pDADMAC, протекающим по CE -механизму. В смесях же с избытком pDADMAC присутствует только одна пара редокс-пиков, так как содержание свободного AQDS в них, определяемого исключительным

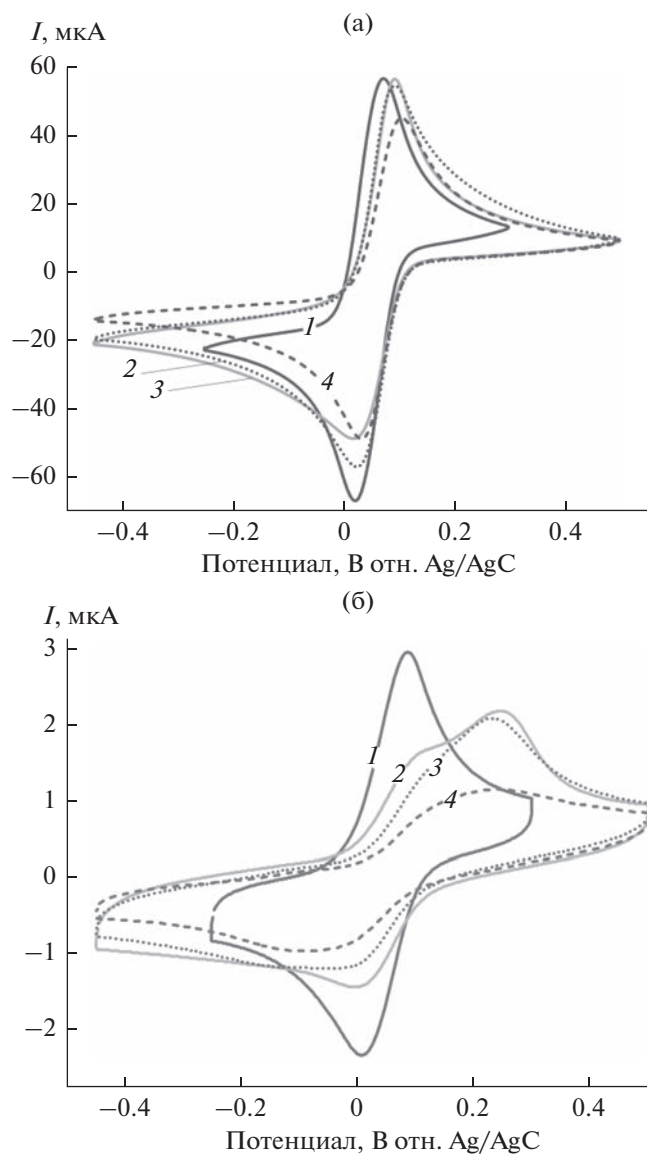


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы pDADMAC/AQDS при скоростях развертки 10 мВ/с (а) и 10 В/с (б). Концентрация AQDS во всех смесях составляет 1 мМ, фоновый электролит 2.5 М H_2SO_4 . Молярное соотношение pDADMAC/AQDS: 1 – чистый AQDS, 2 – pDADMAC/AQDS 12/10, 3 – pDADMAC/AQDS 65/10, 4 – pDADMAC/AQDS 300/10.

равновесием химической реакции ассоциации и диссоциации комплексов, пренебрежимо мало.

Испытание АБПРБ.

Синхронная спектроскопия

Таким образом, данные ЦВА указывают на то, что введение pDADMAC в систему приводит к образованию комплексных соединений AQDS и pDADMAC, сохраняющих электроактивные свойства. При этом наиболее заметны изменения для

пиков окисления – это может говорить о том, что образование ионных комплексов с pDADMAC происходит более интенсивно для восстановленной формы AQDSH_2 . Для того, чтобы подтвердить образование комплексов, мы провели синхронные спектроскопические эксперименты. Сернистый раствор AQDS/pDADMAC потенциостатически восстанавливался до полного превращения AQDS в AQDSH_2 , а параллельно фиксировались оптические спектры поглощения раствора. Данный эксперимент проводился в разрядной ячейке АБПРБ и, по существу, представлял собой процесс начальной зарядки АБПРБ перед дальнейшими испытаниями. На рис. 4 представлены полученные данные.

Спектры поглощения, представленные на рис. 4а, в общем виде соответствуют смеси AQDS и AQDSH_2 . У AQDS характерные пики поглощения находятся на длине волны 260 и 325 нм, у восстановленного AQDSH_2 – 270 и 390 нм [30]. Однако соответствующие коэффициенты молярной экстинкции настолько велики, что в условиях проводимых экспериментов (оптическая длина, начальная концентрация AQDS в смеси перед электролизом, длина оптического пути) оптическое поглощение на данных длинах волн будет многократно превосходить допустимые приборные пределы. Тем не менее на рис. 4а для состояния заряда батареи 20 (~20% молекул AQDS восстановлены до AQDSH_2) еще виден небольшой пик в области 390 нм, соответствующий как раз AQDSH_2 , а для СЗБ в интервале от 40 до 100% в области 490 нм явно наблюдается изобестическая точка, также характерная для сосуществования в растворе AQDS и AQDSH_2 .

Наиболее характерный участок спектров – это широкий пик поглощения в области 600 нм, который соответствует хингидронному комплексу, образуемому между молекулами AQDS и AQDSH_2 [31]. Интенсивность данного пика растет в интервале СЗБ от 0 до 50, а потом симметричным образом падает практически до исходного значения при СЗБ 100 (см. рис. 4б). Такое поведение совпадает с ожидаемой зависимостью, так как ни AQDS, ни AQDSH_2 практически не поглощают на длине волны 600 нм, а максимальная концентрация стехиометрического хингидронного комплекса как раз должна достигаться при СЗБ 50%, когда $[\text{AQDS}] \sim [\text{AQDSH}_2]$.

Для неголита, содержащего 0.1 М AQDS, коэффициент поглощения на длине волны 600 нм $A_{600} = 0.32$ отн. ед. Используя коэффициент молярной экстинкции из работы [32] ($\epsilon_{600} = 650 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$), можно оценить концентрацию хингидронного комплекса $[\text{AQDS}/\text{AQDSH}_2] = 25 \text{ мМ}$. В аналогичном эксперименте со смесью pDADMAC/AQDS характерный вид зависимости A_{600} (СЗБ) не претер-

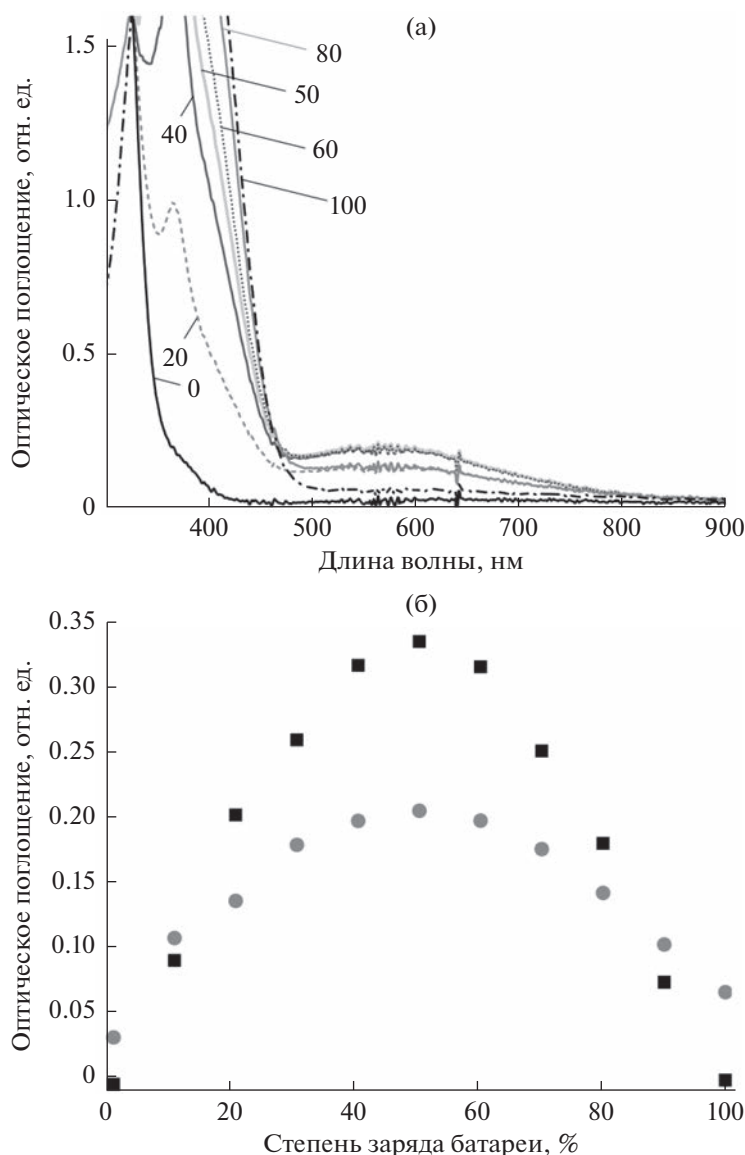


Рис. 4. Результаты спектроэлектрохимических измерений. (а) Спектры поглощения неголита составом pDADMAC/AQDS (молярное соотношение 6/10; концентрация AQDS 0.1 М) при различных СЗБ АБПРБ. (б) Оптическая плотность на длине волны 600 нм при различных СЗБ для неголита: черный – 0.1 М AQDS, серый – pDADMAC/AQDS (молярное соотношение 6/10; концентрация AQDS 0.1 М).

пел каких-либо существенных изменений, однако максимальное значение оптического поглощения упало до 0.20 отн. ед., что уже соответствует $[AQDS/AQDSH_2] = 15 \text{ mM}$. Таким образом, введение pDADMAC в состав электролита привело к существенному, более чем в полтора раза, уменьшению максимальной концентрации хингидронного комплекса, что хорошо согласуется со сделанным выше на основе анализа ЦВА выводом об образовании ионных комплексов между AQDS и pDADMAC. Процессы формирования хингидронного и ионного комплексов являются конкурирующими, и молекулы AQDS, связанные с

pDADMAC, уже не могут образовать хингидронный комплекс.

Природа комплекса pDADMAC/AQDS, например его стехиометрический состав, который управляется совокупностью множества различных факторов [24], требует дополнительных исследований, однако о его появлении независимо свидетельствуют данные ЦВА и синхронной спектроэлектрохимии. Поэтому в следующих экспериментах мы оценивали перспективы использования смесей pDADMAC/AQDS в качестве неголита АБПРБ. Для этого использовался состав с молярным соотношением pDADMAC/AQDS, в котором, по данным ЦВА, были не столь заметны

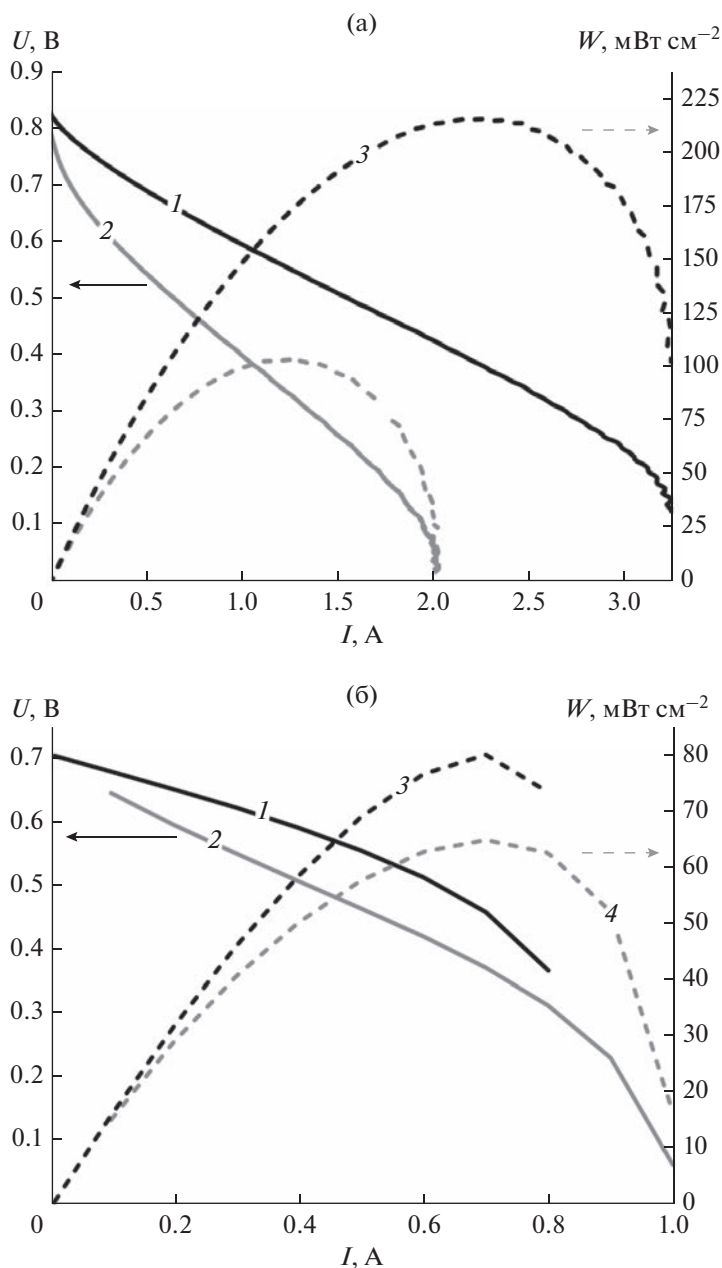


Рис. 5. Поляризационные кривые для АБПРБ, использующих в качестве неголита: 1, 3 – AQDS 0.1 М; 2, 4 – рDADMAC/AQDS (0.1 М AQDS, молярное соотношение 6/10). Сплошными линиями показаны ВАХ, пунктиром – зависимости мощности от силы тока. СЗБ батареи: (а) 100, (б) 50%.

кинетические ограничения, но тем не менее наблюдался эффект подавления образования хингидронных комплексов (pDADMAC/AQDS 12/10).

Испытание АБПРБ. Поляризационные кривые

На рис. 5а представлены вольт-амперные и мощностные характеристики при СЗБ 100 для АБПРБ, использующих в качестве неголита как чистый AQDS, так и смесь pDADMAC/AQDS. На поляризационных кривых видна протяженная область омического контроля, а также небольшие

области, в которых доминируют активационные (малые плотности тока) и диффузионные потери (большие плотности тока). Из угла наклона поляризационных кривых на линейном участке можно оценить разрядное сопротивление ячейки, которое для AQDS и pDADMAC/AQDS составляет 0.67 и 1.12 Ом/см² соответственно. При этом собственное омическое сопротивление ячейки, которое оценивалось с помощью метода электрохимической импеданс-спектроскопии перед началом дальнейших экспериментов, не менялось с использованием различных неголитов и состав-

ляло около 0.40 Ом/см^2 . Таким образом, основной вклад в отличия между разрядными сопротивлениями АБПРБ с AQDS и pDADMAC/AQDS вносит сопротивление, связанное с процессом переноса заряда.

Как видно, удельная разрядная мощность при СЗБ 100 ячеек, использующих в качестве неголита AQDS и AQDS/pDADMAC, значительно отличается и составляет 217 и 105 мВт/см^2 . При этом потенциал разомкнутой цепи (ПРЦ) ячеек практически идентичен и составляет около 0.8 В . Поэтому основной причиной для почти двукратного падения разрядной мощности с введением pDADMAC служит осложненный характер протекающих редокс-реакций, который до этого был отмечен на ЦВА, а на поляризационных кривых отражается в более заметном участке активационных потерь кривой 2, а также в возросшем разрядном сопротивлении ячейки.

Однако при СЗБ 50 картина меняется. Разрядные сопротивления ячеек, оцениваемые из угла наклона линейного участка омического контроля, становятся ближе друг к другу: 1.55 и 1.73 Ом/см^2 для АБПРБ с AQDS и pDADMAC/AQDS в качестве неголита соответственно. Почти трехкратное возрастание разрядного сопротивления в случае AQDS по сравнению с цифрами для СЗБ 100 объясняется образованием хингидронного комплекса, протекание редокс-реакций в котором замедлено — его концентрация, как сказано выше, максимальна при СЗБ 50. Поскольку в смеси pDADMAC/AQDS образование хингидронного комплекса подавлено за счет формирования ионного комплекса, то для данной ПРБ различия между разрядными сопротивлениями при СЗБ 100 и СЗБ 50 получаются не столь радикальными. В результате также почти нивелируются различия между разрядными мощностями ячеек с различными неголитами — они составляют 80 и 63 мВт/см^2 для AQDS и pDADMAC/AQDS соответственно. Кроме того, для неголита с добавлением полиэлектролита pDADMAC при СЗБ 50 повышается ПРЦ, что также служит причиной сближения удельных мощностей. Последнее может объясняться тем, что протекание реакции образования хингидронного комплекса влияет на потенциал анодной полуячейки АБПРБ, и поэтому ее подавление после добавления pDADMAC должно отражаться на ПРЦ всей разрядной ячейки.

Таким образом, мы показали, что, с точки зрения удельных мощностей, смесь pDADMAC/AQDS может использоваться в качестве неголита АБПРБ, несмотря на значительные кинетические ограничения для протекающих редокс-реакций, установленные выше. Следующим этапом проверки работоспособности данного состава было проведение циклических заряд-разрядных испытаний.

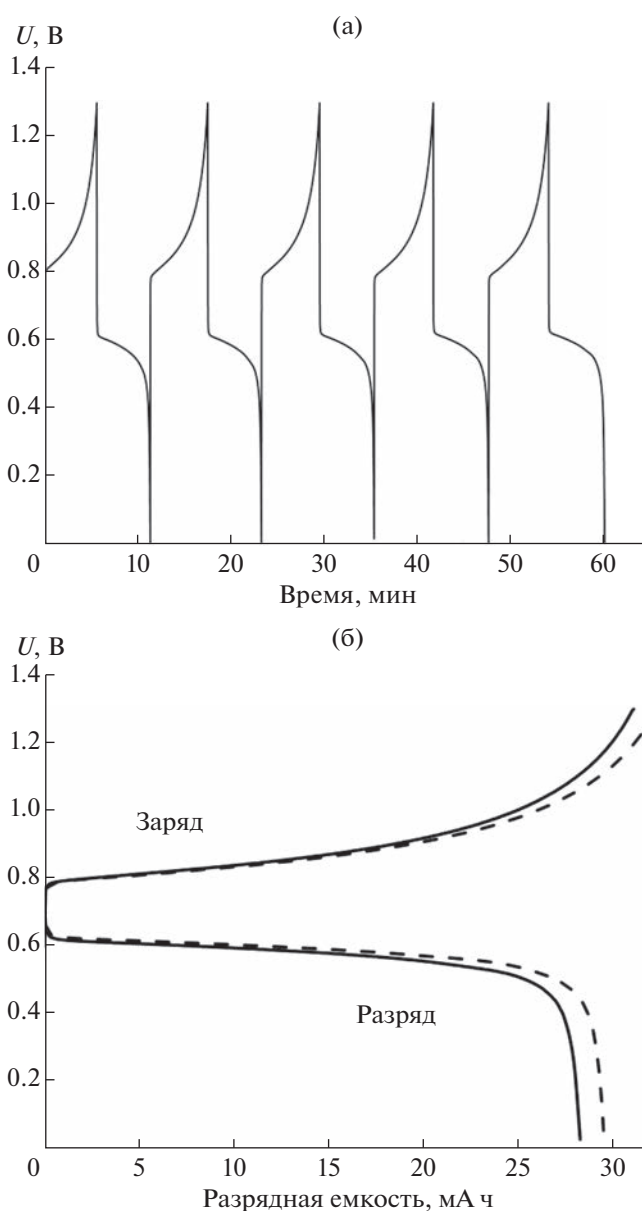


Рис. 6. (а) Зависимость потенциала от времени и (б) заряд-разрядные кривые, построенные для второго (сплошная линия) и пятого (пунктирная линия) циклов заряд-разрядных испытаний АБПРБ, использующей в качестве неголита pDADMAC/AQDS 6/10 (0.1 M AQDS).

Циклические заряд-разрядные испытания АБПРБ

На рис. 6 представлены результаты циклических заряд-разрядных испытаний АБПРБ, использующей в качестве неголита смесь pDADMAC/AQDS того же состава, что и при снятии поляризационных кривых (0.1 M AQDS , pDADMAC/AQDS = 6). На рис. 6а показаны 5 заряд-разрядных циклов, а на рис. 6б — разрядные кривые для второго и пятого цикла отдельно. Видно, что разрядные кри-

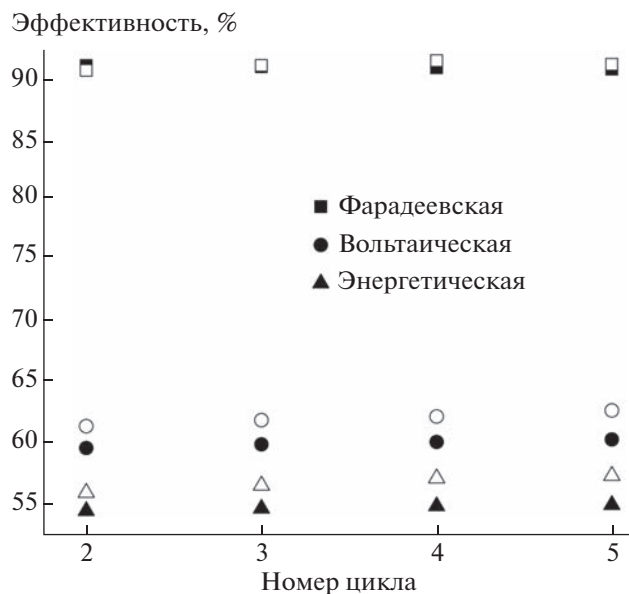


Рис. 7. Значения фарадеевской, вольтаической и энергетической эффективностей для различных циклов заряд-разрядных испытаний АБПРБ. Сплошными фигурами показаны данные для 0.1 M AQDS, полыми — pDADMAC/AQDS 6/10 (0.1 M AQDS).

вые несильно меняются от цикла к циклу. Более того, разрядная емкость даже увеличивается от цикла к циклу. Однако, даже после прохождения пяти циклов глубина использования электролита составляет только 60.4%. Для сравнения, для АБПРБ, использующей в качестве неголита чистый AQDS, аналогичная величина после пяти циклов заряд-разрядных испытаний равняется 92.2%. Такое отличие в величине глубины использования электролита хорошо коррелирует с описанным выше увеличением разрядного сопротивления ячейки после введения в электролит pDADMAC. Такие различия могут объясняться в первую очередь возросшим разрядным сопротивлением системы, упомянутым выше, так как при сохранении неизменными принципиальных условий заряд-разрядных испытаний (пределы по напряжению, плотность тока) разрядное сопротивление сильно влияет на доступную разрядную емкость за счет омического вклада в общее напряжение ячейки [32].

На рис. 7 показаны величины эффективностей (фарадеевской, вольтаической и энергетической), оцененные по результатам проведения заряд-разрядных испытаний для АБПРБ, использующих в качестве неголита как чистый AQDS, так и смесь pDADMAC/AQDS. Видно, что фарадеевские эффективности обеих ячеек практически не отличаются друг от друга и составляют около 90%. Это меньше, чем фарадеевская эффективность аналогичных АБПРБ, описанных в литературе [7, 33], что определяется прежде всего малой

толщиной мембраны Nafion 211, провоцирующей более интенсивный кроссовер бромсодержащих молекул из посолита в неголит [34], которые также восстанавливаются на поверхности электрода, что неминуемо приводит к уменьшению фарадеевской эффективности. Также этот эффект дополнительно усиливается за счет осмотического дисбаланса между неголитом и посолитом и использования сравнительно малых плотностей тока, что повышает продолжительность каждого заряд-разрядного цикла.

Вольтаическая и энергетическая эффективности АБПРБ увеличиваются с введением полиэлектролита в состав неголита. Например, энергетическая эффективность АБПРБ с неголитом на основе AQDS после пяти циклов составляет 55%, а с неголитом на основе смеси pDADMAC/AQDS — уже 57.5%. Такое поведение может объясняться двумя основными факторами: во-первых, это упомянутое выше уменьшение глубины использования электролита с 90% для чистого AQDS до 62% для смеси pDADMAC/AQDS. Более узкие пределы по емкости приводят к тому, что при проведении заряд-разрядных достигаются меньшие анодные и катодные перенапряжения, что должно приводить к увеличению вольтаической и, как следствие, энергетической эффективности. Во-вторых, увеличение этих эффективностей может дополнительно объясняться подавлением комплексообразования в системе, вызванным введением pDADMAC, так как, к примеру, значение термодинамической константы образования хингидронного комплекса заметно влияет на ПРЦ ячейки и, как следствие, ее вольтаическую эффективность тоже.

Таким образом, результаты заряд-разрядных испытаний дополнительно подтверждают, что смесь pDADMAC/AQDS может использоваться в качестве неголита ПРБ, в частности АБПРБ. Однако для увеличения доступной разрядной емкости необходима корректировка заряд-разрядного напряжения (например, пределов по напряжению). Вопрос химической стабильности электроактивных молекул AQDS, которая может увеличиваться с образованием ионных комплексов AQDS с pDADMAC, требует дополнительного изучения. По приведенным данным коэффициент удержания емкости на масштабах пяти заряд-разрядных циклов превышает 100%, что указывает на исключительную редокс-стабильность системы. Однако эта величина может измениться при корректировке режимов циклирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе оценены перспективы улучшения редокс-активных свойств AQDS за счет простой методики его функционализации с использованием поликатиона pDADMAC. Получены смеси

pDADMAC/AQDS различного состава и изучено их редокс-поведение. Показано, что в смесях с избытком pDADMAC редокс-реакции протекают по *СЕ*-механизму, где в качестве химической стадии, вероятно, выступает реакция диссоциации ионного комплекса pDADMAC/AQDS. В смесях с избытком AQDS также сохраняется AQDS в свободной форме. По данным спектроскопических экспериментов установлено, что введение pDADMAC подавляет образование хингидронных комплексов между AQDS и его восстановленной формой AQDSH₂. Их максимальная концентрация для молярного соотношения pDADMAC/AQDS 6/10 уменьшается в 1.6 раз.

Также на примере смеси pDADMAC/AQDS с молярным соотношением 6/10 показано, что они могут быть использованы в качестве неголита АБПРБ. Все ключевые характеристики данной проточной батареи сопоставлены с аналогичной АБПРБ, использующей чистый AQDS такой же концентрации. Удельная мощность при СЗБ 100 для pDADMAC/AQDS и AQDS составила 105 и 217 мВт/см² соответственно, что объясняется возросшим разрядным сопротивлением ячейки pDADMAC/AQDS из-за осложненного характера протекания редокс-реакций. При СЗБ 50 разрядные мощности ячеек практически сравниваются — они составляют уже 80 и 65 мВт/см² — такое сближение мощностей может объясняться подавлением образования хингидронных комплексов, что влияет на общий потенциал ячейки. Фарадеевские эффективности обеих практически идентичны и составляют около 90%. Вольтаическая и энергетическая эффективности улучшаются с образованием ионных комплексов: для чистого AQDS они составляли 60.4 и 55% соответственно, а для pDADMAC/AQDS — уже 62.8 и 57.4%.

Таким образом, было показано, что при функционализации AQDS поликатионом pDADMAC сохраняется возможность использования данных смесей в качестве неголита, а снижение концентрации хингидронного комплекса, а также незначительное повышение вольтаической и энергетической эффективности указывает на то, что данный подход может быть использован для нивелирования недостатков AQDS. При этом, как известно, состав ионных комплексов гибко зависит от различных условий — начиная от молярных соотношений компонентов и их концентрации и заканчивая наличием в сопутствующих электролитах добавок полиэлектролитов или низкомолекулярных ионов. Соответственно, возможна оптимизация состава системы pDADMAC/AQDS с сохранением преимуществ чистого AQDS и одновременно привнесением плюсов от функционализации полиэлектролитом (подавление побочных химических реакций — в том числе образования хингидронных комплексов). Кроме того,

предложенный подход может быть использован и для других электроактивных органических соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00290.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sánchez-Díez, E., Ventosa, E., Guarnieri, M., Trovò, A., Flox, C., Marcilla, R., Soavi, F., Mazur, P., Aranzabe, E., and Ferret, R., Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage, *J. Power Sources*, 2021, vol. 481, p. 228804.
2. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Локтионов, П.А., Пичугов, Р.Д., Карташова, Н.В., Глазков, А.Т., Абунаева, Л.З., Андреев, В.Н., Воротынцев М.А. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Успехи химии*. 2021. № 90(6). С. 677. [Petrov, M.M., Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Loktionov, P.A., Pichugov, R.D., Kartashova, N.V., Glazkov, A.T., Abunaeva, L.Z., Andreev, V.N., and Vorotyntsev, M.A., Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, p. 677.]
3. Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M., and Schubert, U., Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials, *Angew. Chemie*, 2017, vol. 56, no. 3, p. 686.
4. Minke, C., Kunz, U., and Turek, T., Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells, *J. Power Sources*, 2017, vol. 361, p. 105.
5. Huskinson, B., Marshak, M., Suh, C., Er, S., Gerhardt, M., Galvin, C., Chen, X., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R., and Aziz, M., A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery, *Nature*, 2014, vol. 505, no. 7482, p. 195.
6. Chen, Q., Gerhardt, M., Hartle, L., and Aziz, M., A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5010.
7. Chen, Q., Eisenach, L., and Aziz, M.J., Cycling Analysis of a Quinone-Bromide Redox Flow Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5057.
8. Lee, W., Permatasari, A., Kwon, B., and Kwon, Y., Performance evaluation of aqueous organic redox flow battery using anthraquinone-2,7-disulfonic acid disodium salt and potassium iodide redox couple, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 358, p. 1438.
9. Lee, W., Permatasari, A., and Kwon, Y., Neutral pH aqueous redox flow batteries using an anthraquinone-ferrocyanide redox couple, *J. Mater. Chem. C*, 2020, vol. 8, no. 17, p. 5727.

10. Cao, J., Zhu, Z., Xu, J., Tao, M., and Chen, Z., Nitrogen-doped porous graphene as a highly efficient cathodic electrocatalyst for aqueous organic redox flow battery application, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 17, p. 7944.
11. Ruan, W., Mao, J., and Chen, Q., Redox flow batteries toward more soluble anthraquinone derivatives, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 29, p. 100748.
12. Martinez, C.M., Zhu, X., and Logan, B.E., AQDS immobilized solid-phase redox mediators and their role during bioelectricity generation and RR2 decolorization in air-cathode single-chamber microbial fuel cells, *Bioelectrochemistry*, 2017, vol. 118, p. 123.
13. Santos, M.S.S., Peixoto, L., Azevedo, J., Monteiro, R.A.R., Dias-Ferreira, C., Alves, M.M., and Mendes, A., Microbially-charged electrochemical fuel for energy storage in a redox flow cell, *J. Power Sources*, 2020, vol. 445, p. 227307.
14. Wei, Z., Almakrami, H., Lin, G., Agar, E., and Liu, F., An organic-inorganic hybrid photoelectrochemical storage cell for improved solar energy storage, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 263, p. 570.
15. Li, W., Fu, H.-C., Li, L., Cabán-Acevedo, M., He, J.-H., and Jin, S., Integrated Photoelectro-chemical Solar Energy Conversion and Organic Redox Flow Battery Devices, *Angew. Chemie*, 2016, vol. 55, no. 42, p. 13104.
16. Kwabi, D.G., Ji, Y., and Aziz, M.J., Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, no. 14, p. 6467.
17. Goulet, M.A., Tong, L., Pollack, D.A., Tabor, D.P., Odom, S.A., Aspuru-Guzik A., Kwan, E.E., Gordon, R.G., and Aziz, M.J., Extending the lifetime of organic flow batteries via redox state management, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, vol. 141, no. 20, p. 8014.
18. Carney, T.J., Collins, S.J., Moore, J.S., and Brushett, F.R., Concentration-Dependent Dimerization of Anthraquinone Disulfonic Acid and Its Impact on Charge Storage, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, no. 11, p. 4801.
19. Wiberg, C., Carney, T., Brushett, F., Ahlberg, E., and Wang, E., Dimerization of 9,10-anthraquinone-2,7-Disulfonic acid (AQDS), *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 317, p. 478.
20. Chai, J., Wang, X., Lashgari, A., Williams, C., and Jiang, J., A pH-Neutral, Aqueous Redox Flow Battery with a 3600-Cycle Lifetime: Micellization-Enabled High Stability and Crossover Suppression, *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, no. 1, p. 4069.
21. Kozhunova, E.Y., Gvozdk, N.A., Motyakin, M.V., Vyshivannaya, O.V., Stevenson, K.J., Itkis, D.M., and Chertovich, A.V., Redox-Active Aqueous Microgels for Energy Storage Applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, p. 10561.
22. Korshunov, A., Gibalova, A., Grünebaum, M., Ravoo, B., Winter, M., and Kekić-Lasković, I., Host-Guest Interactions Enhance the Performance of Viologen Electrolytes for Aqueous Organic Redox Flow Batteries, *Batteries & Supercaps*, 2021, vol. 4, p. 923.
23. Montoto, E.C., Nagarjuna, G., Hui, J., Burgess, M., Sekerak, N.M., Hernández-Burgos, K., Wei, T.-S., Kneer, M., Grolman, J., Cheng, K.J., Lewis, J.A., Moore, J.S., and Rodríguez-López, J., Redox Active Colloids as Discrete Energy Storage Carriers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, p. 13230.
24. Ivanov, A.S., Pershina, L.V., Nikolaev, K.G., and Skorb, E.V., Recent Progress of Layer-by-layer Assembly, Free-Standing Film and Hydrogel Based on Polyelectrolytes, *Macromolecular Bioscience*, vol. 21, p. 2100117.
25. Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А., Шиндарова, Ю.А., Векшина, Ю.В., Пичугов, Р.Д. Способ получения бромата лития и его моногидрата. Пат. 2703618 (Россия), 2018. [Konev, D.V., Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Shindarova, Y.A., Vekshina, Y.V., and Pichugov, R.D., Method for producing lithium bromate and its monohydrate, Patent 2703618 (Russia), 2018.]
26. Антипов, А.Е., Воротынцев, М.В., Глазков, А.Т., Конев, Д.В., Петров, М.М., Пичугов, Р.Д., Царьков, И.О. Устройство спектрофотометрической проточной кюветы. Пат. 186501 (Россия), 2019. [Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Glazkov, A.T., Konev, D.V., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Tsarkov, I.O., Spectrophotometric flow cell design, Patent 186501 (Russia), 2019.]
27. Batchelor-McAuley, C., Li, Q., Dapin, S., and Compton, R., Voltammetric characterization of DNA intercalators across the full pH range: Anthraquinone-2,6-disulfonate and anthraquinone-2-sulfonate, *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 11, p. 4094.
28. Gerhardt, M.R., Tong, L., Gómez-Bombarelli, R., Chen, Q., Marshak, M.P., Galvin, C.J., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R.G., and Aziz, M.J., Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, no. 8, p. 1601488.
29. Compton, R.G. and Banks, C.E., *Understanding Voltammetry* (2Nd Edition), Manchester: World Scientific Publ., 2010. 444 p.
30. Kwabi, D.G., Wong, A.A., and Aziz, M.J., Rational Evaluation and Cycle Life Improvement of Quinone-Based Aqueous Flow Batteries Guided by In-Line Optical Spectrophotometry Rational Evaluation and Cycle Life Improvement of Quinone-Based Aqueous Flow Batteries Guided by In-Line Optical Spectrophotometry, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, no. 9, p. A1770.
31. Tong, L., Chen, Q., Wong, A., Gómez-Bombarelli, R., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R.G., and Aziz, M.J., UV-Vis spectrophotometry of quinone flow battery electrolyte for: In situ monitoring and improved electrochemical modeling of potential and quinhydrone formation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, no. 47, p. 31684.
32. Yang, B., Hooper-Burkhardt L., Wang, F., Surya Prakash, G., and Narayanan, S., An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 9, p. A1371.
33. Huskinson, B., Marshak, M., Gerhardt, M., and Aziz, M., Cycling of a Quinone-Bromide Flow Battery for Large-Scale Electrochemical Energy Storage, *ECS Trans.*, 2014, vol. 61, no. 37, p. 27.
34. Li, G., Jia, Y., Zhang, S., Li, X., Li, J., and Li, L., The crossover behavior of bromine species in the metal-free flow battery, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, no. 2, p. 261.