

Том 60, Номер 6

ISSN 0424-8570

Июнь 2024



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 6, 2024

Адсорбция полипротеина Gag вируса иммунодефицита человека на липидных мембранах: исследование методом компенсации внутримембранного поля <i>З. Г. Дениева, К. И. Макринский, Ю. А. Ермаков, О. В. Батищев</i>	387
Нанокompозит графен-фосфореновых структур с фосфидом кобальта – эффективный электрокатализатор выделения водорода в кислой среде <i>В. К. Кочергин, Р. А. Манжос, Е. Н. Кабачков, И. И. Ходос, А. Г. Кривенко</i>	399
Электрокаталитические свойства водорастворимых фталоцианинатов никеля(II) и меди(II) в реакции окисления гидроксид-ионов <i>М. А. Кованова, П. Д. Дербенева, А. С. Постнов, Т. В. Тихомирова, А. С. Вашурин, О. И. Койфман</i>	408
Полищелочной эффект в стеклах различных классов в рамках модели микронеоднородного строения стекла <i>А. Ю. Добош, И. А. Соколов, Н. Н. Химич</i>	415
Электроосаждение фоточувствительных слоев на основе проводящих полимеров и фталоцианината цинка, их структура и фотоэлектрические свойства <i>О. Л. Грибкова, В. А. Кабанова, И. Д. Кормициков, А. Р. Тамеев, А. А. Некрасов</i>	430
Синтез, ионная подвижность и проводимость композитов на основе дифторидов олова и свинца по данным ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии <i>А. Б. Слободюк, И. А. Телин, М. М. Полянцев, Н. Ф. Уваров, В. Я. Кавун</i>	442
Анодное формирование и фотоэлектрохимические характеристики оксида Ag(I) на сплавах системы Ag-Pd <i>И. А. Белянская, М. Ю. Бочарникова, С. Н. Грушевская, О. А. Козадеров, А. В. Введенский, С. В. Канныкин</i>	452
НЕКРОЛОГ	
Памяти Веры Александровны Богдановской (10.09.1942–05.05.2024) <i>В. Н. Андреев, О. В. Батищев, М. А. Воротынцева, А. Д. Давыдов, Т. Л. Кулова, А. М. Скудин</i>	
	464

Contents

Vol. 60, No 6, 2024

Adsorption of Human Immunodeficiency Virus Gag Polyprotein on Lipid Membranes: a Study by the Inner Field Compensation method <i>Z. G. Denieva, K. I. Makrinsky, Yu. A. Ermakov, O. V. Batishchev</i>	387
Nanocomposite of Graphene-Phosphorene Structures with Cobalt Phosphide as Effective Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Medium <i>V. K. Kochergin, R. A. Manzhos, E. N. Kabachkov, I. I. Khodos, A. G. Krivenko</i>	399
Electrocatalytic Properties of Water-Soluble Nickel(II) and Copper(II) Phthalocyaninates in the Oxidation Reaction of Hydroxide ions <i>M. A. Kovanova, P. D. Derbeneva, A. S. Postnov, T. V. Tikhomirova, A. S. Vashurin, O. I. Koifman</i>	408
Mixed-Alkali Effect in Glasses of Different Classes in the Framework of a Microinhomogeneous-Glass-Structure Model <i>A. Yu. Dobosh, I. A. Sokolov, N. N. Khimich</i>	415
Electrodeposition of Photosensitive Layers Based on Conducting Polymers and Zinc Phthalocyaninate, their Structure and Photoelectrical Properties <i>O. L. Gribkova, V. A. Kabanova, I. D. Kormshchikov, A. R. Tameev, A. A. Nekrasov</i>	430
Synthesis, Ionic Mobility and Conductivity of Composites of Tin and Lead Difluorides by ^{19}F NMR and Impedance Spectroscopy Data <i>A. B. Slobodyuk, I. A. Telin, M. M. Polyantsev, N. F. Uvarov, V. Ya. Kavun</i>	442
Anodic Formation and Photoelectrochemical Characteristics of Ag(I) Oxide on Ag-Pd System Alloys <i>I. A. Belyanskaya, M. Yu. Bocharnikova, S. N. Grushevskaya, O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii, S. V. Kannykin</i>	452
OBITUARIES	
To memory of Vera Alexandrovna Bogdanovskaya (10.09.1942–05.05.2024) <i>V. N. Andreev, O. V. Batishchev, M. A. Vorotyntsev, A. D. Davydov, T. L. Kulova, A. M. Skundin</i>	464

УДК 578.23+54.03

АДСОРБЦИЯ ПОЛИПРОТЕИНА Gag ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА НА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМПЕНСАЦИИ ВНУТРИМЕМБРАННОГО ПОЛЯ

© 2024 г. З. Г. Дениева^{a, *}, К. И. Макринский^a, Ю. А. Ермаков^a, О. В. Батищев^{a, **}

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

*e-mail: zaret03@mail.ru

**e-mail: olegbati@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Полипротеин Gag — это основной структурный белок вируса иммунодефицита человека (ВИЧ). Он ответственен за сборку новых вирусных частиц в инфицированной клетке. Данный процесс происходит на плазматической мембране клетки и, во многом, регулируется взаимодействиями Gag с липидным матриксом клеточной мембраны. В настоящей работе с помощью метода компенсации внутримембранного поля и электрокинетических измерений дзета-потенциала в суспензии липосом нами было изучено связывание немиристоилированного полипротеина Gag ВИЧ с модельными липидными мембранами. Для количественной оценки аффинности белка к заряженным и незаряженным липидным бислоям были получены изотермы адсорбции Gag и вычислены константы связывания. Показано, что данный белок способен взаимодействовать с обоими типами мембран примерно с одинаковыми истинными константами связывания ($K_{PC} = 8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ и $K_{PS} = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). Однако присутствие в липидном бислое анионного липида фосфатидилсерина значительно усиливает адсорбцию белка на мембране за счет дополнительного влияния создаваемого им поверхностного скачка потенциала вблизи мембраны ($K_{PS}^{\text{эфф}} = 37.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). Таким образом, взаимодействие Gag с мембранами определяется, скорее, гидрофобными взаимодействиями и площадью, приходящейся на одну липидную молекулу, в то время как наличие отрицательного поверхностного заряда лишь увеличивает концентрацию положительно заряженного белка вблизи мембраны.

Ключевые слова: вирус иммунодефицита человека, полипротеин Gag, бислоенная липидная мембрана, компенсация внутримембранного поля, граничные потенциалы

DOI: 10.31857/S0424857024060019, EDN: PVFDAZ

ADSORPTION OF HUMAN IMMUNODEFICIENCY VIRUS Gag POLYPROTEIN ON LIPID MEMBRANES: A STUDY BY THE INNER FIELD COMPENSATION METHOD

© 2024 г. Z. G. Denieva^{a, *}, K. I. Makrinsky^a, Yu. A. Ermakov^a, and O. V. Batishchev^{a, **}

^aA.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry, Russian academy of sciences,
Moscow, Russia

*e-mail: zaret03@mail.ru

**e-mail: olegbati@gmail.com

The Gag polyprotein is the main structural protein of the human immunodeficiency virus (HIV). It is responsible for the assembly of new viral particles in the infected cell. This process occurs on the plasma membrane of the cell and is largely regulated by the interactions of Gag with the lipid matrix of the cell membrane. In this work, using the inner field compensation method and electrokinetic measurements of the zeta potential in a liposome suspension, we studied the binding of the HIV non-myristoylated Gag polyprotein to model lipid membranes. To quantify protein affinity for charged and uncharged lipid bilayers, Gag adsorption isotherms were obtained and binding constants were calculated. It has been shown that this protein is able to interact with both types of membranes with approximately the same binding constants ($K_{PC} = 8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$

and $K_{PS} = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). However, the presence of the anionic lipid phosphatidylserine in the lipid bilayer significantly enhances protein adsorption on the membrane due to the additional influence of the surface potential jump it creates near the membrane ($K_{PS}^{\text{eff}} = 37.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). Thus, the interaction of Gag with membranes is determined rather by hydrophobic interactions and the area per lipid molecule, while the presence of a negative surface charge only increases the concentration of the positively charged protein near the membrane.

Keywords: Human immunodeficiency virus, Gag polyprotein, lipid bilayer membrane, inner field compensation technique, boundary potentials

ВВЕДЕНИЕ

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) поражает клетки иммунной системы и приводит к развитию синдрома приобретенного иммунодефицита (СПИД). Зрелый (инфекционный) ВИЧ является частицей сферической формы с диаметром около 100 нм, окруженной оболочкой из бислойной липидной мембраны, захватываемой вирусом при его отпочковывании с поверхности инфицированной клетки (рис. 1а). Генетический материал ВИЧ представлен двумя копиями молекулы РНК, а наиболее консервативным геном является ген *gag*, который кодирует основной структурный белок вируса — полипротеин Gag. Этот белок составляет примерно 50% массы всей вирусной частицы и участвует во многих стадиях жизненного цикла вируса [1, 2]. Полипротеин

Gag является миристоилированным по N-концу белком и состоит из четырех основных доменов (матриксного МА, капсидного СА, нуклеокапсидного NC и домена р6), которые при созревании вируса в инфекционно-активную форму расщепляются на отдельные белки, и двух связующих пептидов (SP1 и SP2) (рис. 1б) [2].

Матриксный домен отвечает за связывание Gag с плазматической мембраной, на которой происходит сборка и отпочковывание дочерних вирионов [2]. В ряде исследований показано, что домен МА взаимодействует с мембраной электростатически через высокоосновный участок на его N-конце, связываясь с заряженными липидами фосфатидилсерин (PS) и фосфатидилинозитол-4,5-бисфосфатом (PI(4,5)P₂) на внутренней стороне плазматической мембраны [3, 4].

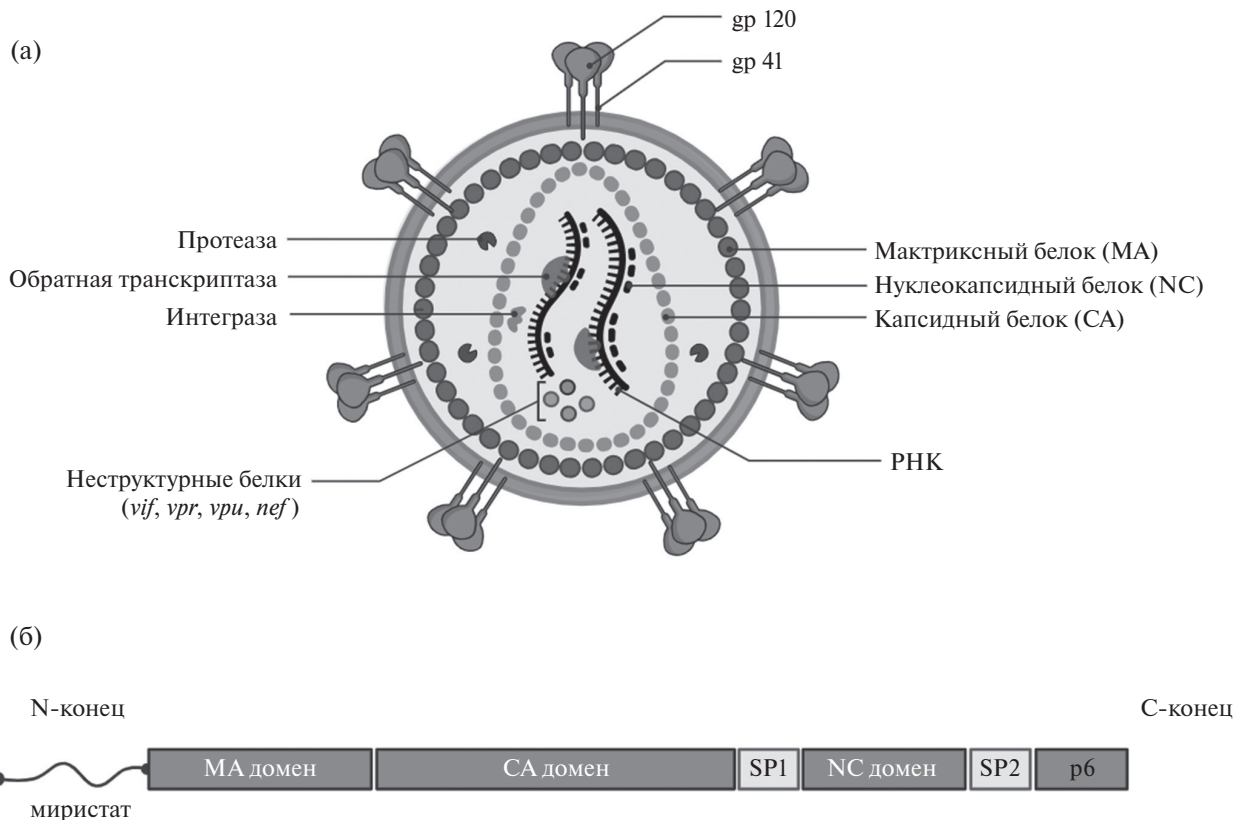


Рис. 1. Схематическое изображение частицы ВИЧ (а). Схематическое изображение структурных элементов полипротеина Gag (б).

Мутации в этом участке приводят к диссоциации Gag с плазматической мембраны и его обратному захвату во внутриклеточное пространство в некоторых типах клеток [5]. Таким образом, электростатические взаимодействия играют важную роль в формировании ВИЧ [6]. Кроме того, исследования показали, что связывание миристоилированного домена МА с мембраной нарушается в отсутствие молекул PI(4,5)P₂, что предполагает специфическое взаимодействие между белком и данным липидом [7, 8]. В этих работах специфичность взаимодействия Gag с PI(4,5)P₂ объясняется двумя механизмами: 1) он служит “якорем” для закрепления белка в липидном бислое за счет электростатических взаимодействий и 2) запускает конформационные изменения миристоилированного участка белка, которые дополнительно удерживают Gag в мембране за счет гидрофобных сил [9]. Однако и PI(4,5)P₂, и PS заряжены отрицательно, и до сих пор нет четкого понимания того, участвует ли поверхностный заряд, обеспечиваемый фосфатидилсеринном, в специфическом связывании Gag с мембраной, которое наблюдается в присутствии PI(4,5)P₂ [8].

Фосфатидилсерин широко распространен в различных тканях организма и принимает участие в “нацеливании” белков на клеточные мембраны в результате электростатических белок-липидных взаимодействий, которые могут существенным образом влиять на физико-химические характеристики липидного бислоя [10]. Подобные эффекты наблюдались при адсорбции на мембранах некоторых многовалентных катионов, которые проявляют высокое сродство к фосфатидилсерину. Так, связывание катионов гадолиния (Gd³⁺) с PS изменяет свойства липидного матрикса, делая его более упругим при сжатии монослоя в латеральном направлении и повышая его жесткость при трансмембранном сжатии бислоя [11, 12]. Моделирование мембран методами молекулярной динамики (МД) позволило выявить координацию многовалентных катионов с полярными головками фосфолипидов, в результате которой 2–3 молекулы липидов объединяются в нанокластеры [12]. Также методами МД было показано, что при связывании молекул лизина и полипептидов на его основе с поверхностью мембран, содержащих анионные фосфолипиды, существенным образом меняется сеть водородных связей между фосфатными группами этих липидов, которые вносят свой вклад в упругие характеристики мембран [13]. Естественно предположить, что оба механизма могут быть реализованы и при связывании белков с мембрана-

ми живых клеток. Для изучения таких эффектов целесообразно использовать биоэлектрохимические методы, эффективность которых проявляется в изучении взаимодействия многих биологически активных веществ с липидными моделями клеточных мембран [14].

К настоящему времени электростатический характер адсорбции белка Gag ВИЧ на липидных мембранах, содержащих фосфатидилсерин, не исследован. Отдельные работы существуют лишь для выделенных доменов Gag. Для домена МА методом поверхностного плазмонного резонанса было показано, что эффективность его адсорбции на поверхности липидного бислоя зависит от присутствия не менее 20 мол. % анионного PS в составе мембраны [8]. Неожиданным оказалось, что не только домен МА, но и домен NC как в свободной форме, так и в комплексе с нуклеиновой кислотой связываются с поверхностью мембран, в которых присутствует фосфатидилсерин [15]. Однако результаты, полученные для отдельных доменов Gag, могут не в полной мере отражать взаимодействие с мембраной всего полноразмерного полипротеина Gag. Например, сродство к мембранам для димера домена МА на несколько порядков превышает эффективность связывания мономера данного белка [6]. Этот факт указывает на то, что взаимодействие нескольких молекул Gag друг с другом должно усилить их адсорбцию на мембранах благодаря электростатическому притяжению соответствующих положительно заряженных групп белка к анионным липидам в составе мембран [16, 17]. Тем не менее есть лишь несколько исследований, где были получены количественные данные о взаимодействии белка Gag с мембранами в условиях *in vitro* на модельных системах [18, 19]. При этом во всех них исследовалась только роль PI(4,5)P₂, игнорируя противоречивые данные о вкладе фосфатидилсерина, а также о принципиальной возможности связывания белка Gag с нейтральными мембранами [20]. Таким образом, вопрос о роли анионных и нейтральных фосфолипидов в адсорбции Gag остается открытым, а для его решения необходимы подробные исследования взаимодействия белка с мембранами различного липидного состава.

Электростатические эффекты, вызванные адсорбцией макромолекул на поверхности липидных мембран, можно регистрировать классическим методом электрокинетических измерений в суспензии липосом, определяя величину дзета-потенциала в гидродинамической плоскости скольжения [21]. Найденные из этих опытов

значения поверхностного потенциала можно сопоставить с измерениями граничного потенциала на плоских липидных мембранах того же состава, проводимыми методом компенсации внутримембранного поля (**КВП**) [22]. Таким образом можно получить информацию о термодинамических константах связывания макромолекул с липидным бислоем и оценить вклад электростатических эффектов в эффективность данного взаимодействия [23]. С этой целью в настоящей работе нами был выбран описанный подход для анализа адсорбции водорастворимой формы полипротеина Gag на нейтральных мембранах и мембранах, содержащих фосфатидилсерин. В результате были оценены константы связывания данного белка с анионным фосфатидилсерином и цвиттер-ионным фосфатидилхолином с учетом влияния фонового электролита на процесс его адсорбции, а также определена стехиометрия связывания Gag с липидами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. В экспериментах были использованы реактивы: KCl (Sigma-Aldrich, США), NEPES (Хеликон, Россия), ЭДТА (Life Technologies, США), КОН (х.ч. Реахим, Россия), HCl (х.ч. Реахим, Россия), агар (Хеликон, Россия), *n*-декан (Acros Organics, США), липиды 1,2-дифитаноил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилхолин (DPhPC) и 1,2-дифитаноил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилсерин (DPhPS) (Avanti Polar Lipids, США), растворенные в хлороформе (99%, Merck, Германия) в концентрации 10 мг/мл.

Полипротеин Gag получали по методу, описанному в [24]. В использованном белке отсутствует миристоильная группа на N-конце и домен р6, что делает его водорастворимым. В экспериментах Gag растворяли в буферном растворе, содержащем 10 мМ KCl, 5 мМ NEPES и 0.1 мМ ЭДТА, pH 7.2, непосредственно перед каждым экспериментом и хранили при +4°C не более 72 ч.

Формирование липидных мембран. Плоские бислойные липидные мембраны (**БЛМ**) получали на круглом отверстии диаметром 1 мм в перегородке, разделяющей два отсека ячейки из инертного гидрофобного материала (тефлона) по методу Мюллера — Рудина [25]. В данной работе формировали незаряженные БЛМ из DPhPC и заряженные БЛМ из смеси DPhPC:DPhPS 80:20 (по мол. %).

Каждую полую ячейку заполняли рабочим буферным раствором 10 мМ KCl, 5 мМ NEPES, 0.1 мМ ЭДТА, pH 7.2. БЛМ формировали путем

нанесения на отверстие в ячейке капли раствора липидов в *n*-декане в концентрации 15 мг/мл. Для этого хлороформ из стокового раствора липидов предварительно удаляли под струей аргона в течение 30 мин с образованием тонкой пленки на стенках колбы, в которую затем добавляли необходимое количество *n*-декана. Электрические измерения БЛМ проводили с помощью пары Ag/AgCl-электродов, контактирующих с рабочим буферным раствором в отсеках ячейки через солевые мостики (пластиковые наконечники микропипеток, заполненные раствором 2 мас. % агара в 100 мМ KCl). Сопротивление электродов с мостиками составляло не более 40–50 кОм. Процесс формирования мембраны регистрировался по росту ее электрической емкости. Для проведения электрических измерений к электроду с одной стороны мембраны подключали генератор переменного напряжения (выход ЦАП платы L780, Lcard, Россия), а с другой — усилитель тока Keithley-427 (Великобритания). О том, что удалось сформировать бислойную мембрану, свидетельствовало появление емкости 1–3 нФ, из предположения, что мембрана занимает всю площадь отверстия. В ходе эксперимента буферный раствор в обоих отсеках ячейки перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Липосомы готовили методом гидратации липидной пленки [26]. Раствор липидов в хлороформе упаривали на ротационном испарителе (40 мин при давлении 40 мбар) для получения тонкой пленки на дне круглодонной стеклянной колбы. Затем ее гидратировали раствором 10 мМ KCl, pH 7.0 и встряхивали на BioVortex до получения опалесцирующей суспензии. Конечная концентрация липидов в суспензии липосом составляла 1 мг/мл.

Дзета-потенциал липосом. Измерения электрофоретической подвижности липосом проводили методом динамического светорассеяния с помощью Zetasizer II (Malvern Instruments, Великобритания) с коррелятором PhotoCor SP (США) [23]. Электрическое поле в электрофоретической ячейке генерировалось приложением напряжения 100–120 В между двумя платинированными электродами, отделенными от образца полупроницаемой мембраной, не пропускающей коллоидные частицы. Для измерения напряженности электрического поля использовали кратковременное подключение пары платиновых электродов, расположенных на расстоянии 5 см друг от друга внутри измерительной ячейки. Для предотвращения поляризации электродов полярность подаваемого на них потенциала менялась

с частотой 2 Гц. Электрический потенциал в гидродинамической плоскости скольжения (ζ -потенциал) рассчитывали по уравнению Смолуховского [21].

Метод компенсации внутримембранного поля (КВП). Разность граничных потенциалов БЛМ ($\Delta\phi_b$) определяли методом КВП с помощью фазочувствительного усилителя Stanford (DSP Lock-In amplifier, model SR830, США) с использованием второй гармоники емкостного тока [22, 27]. Метод основан на способности мембран менять толщину в электрическом поле, тем самым увеличивая свою электрическую емкость. Значение емкости минимально, когда электрическое поле внутри мембраны равно нулю, а напряжение, при котором оно достигается, равно разности граничных потенциалов на БЛМ. В этом случае регистрируется нулевая амплитуда второй гармоники емкостного тока. Выбор этой гармоники позволяет организовать систему обратной связи и, тем самым, непрерывно контролировать изменения разности граничных потенциалов и регистрировать кинетику адсорбции заряженных молекул с одной стороны мембраны. Для уменьшения эффектов экранирования поверхностного заряда и увеличения разрешающей способности метода КВП [28], все измерения проводили в условиях низкой ионной силы раствора фонового электролита (10 mM KCl, 5 mM HEPES, 0.1 mM ЭДТА). При проведении расчетов влияние компонентов буфера на ионную силу полагаем незначительным. Во всех экспериментах белок Gag в диапазоне концентраций (C_{Gag}) от 10 до 200 нМ добавляли в один из двух отсеков ячейки с мембраной и наблюдали изменение разности граничных потенциалов до выхода на стационарное состояние.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение плотности заряда на мембране

Чтобы оценить вклад фосфатидилсерина в общий заряд поверхности мембраны, нами была определена плотность заряда на мембране (σ), состоящей из заряженных и незаряженных липидов. Для случая симметричного электролита взаимосвязь плотности заряда на мембране и ее поверхностного потенциала можно представить в рамках модели двойного электрического слоя Гуи–Чепмена [29, 30], представленной уравнением (1). В связи с тем, что ионы фонового электролита могут связываться с полярными группами липидов, эта модель должна быть дополнена соответствующим уравнением адсорбции (2), как было предложено Штерном [31]. Тогда, если счи-

тать, что концентрация ионов вблизи поверхности мембраны описывается распределением Больцмана (3), а распределение потенциала вблизи заряженной поверхности мембраны описывается уравнением (4), мы получаем следующую систему уравнений для определения плотности заряда на мембране из электрокинетических измерений:

$$\sigma = \sqrt{8kT\epsilon\epsilon_0 C} \operatorname{Sh}\left(\frac{ze\phi(0)}{2kT}\right), \quad (1)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\text{maxPS}}} = \frac{1}{1 + K_{\text{Эл}} C_{\text{Эл}}(0)}, \quad (2)$$

$$C_i = C_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi(0)}{kT}\right), \quad (3)$$

$$\operatorname{th}\left(\frac{z_i e \phi(x)}{4kT}\right) = \exp(-\kappa x) \operatorname{th}\left(\frac{z_i e \phi(0)}{4kT}\right), \quad (4)$$

где σ — плотность заряда на поверхности мембраны, $\phi(0)$ — поверхностный потенциал мембраны, $\phi(x)$ — потенциал на расстоянии x от границы раздела мембраны с раствором, c_i и $c_i(0)$ — объемная и поверхностная концентрации ионов электро-

лита соответственно, $\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 C}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$ — обратная де-

баевская длина экранирования, $K_{\text{Эл}}$ — константа связывания ионов калия, σ_{maxPS} — максимальная поверхностная плотность заряда на мембране с фосфатидилсерином, $C_{\text{Эл}}(0)$ — поверхностная концентрация ионов калия, ϵ и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в растворе и в вакууме соответственно, z_i — валентность ионов электролита, e — заряд электрона, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

О величине поверхностного потенциала мембраны можно судить по результатам электрокинетических измерений дзета-потенциала в гидродинамической плоскости скольжения. Расстояние x от плоскости Гельмгольца до плоскости скольжения, экспериментально определенное как 0.2 нм для фосфолипидных мембран, широко используется для количественного анализа электрокинетических измерений в суспензии липосом [21, 32]. Нами была экспериментально получена зависимость ζ -потенциала от ионной силы электролита для суспензии мультислойных липосом из смеси DPhPC:DPhPS 80:20 (мол. %). Рассчитанные по уравнению (4) величины поверхностного потенциала представлены на рис. 2. По аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (1)–(3) была найдена поверхностная плотность заряда

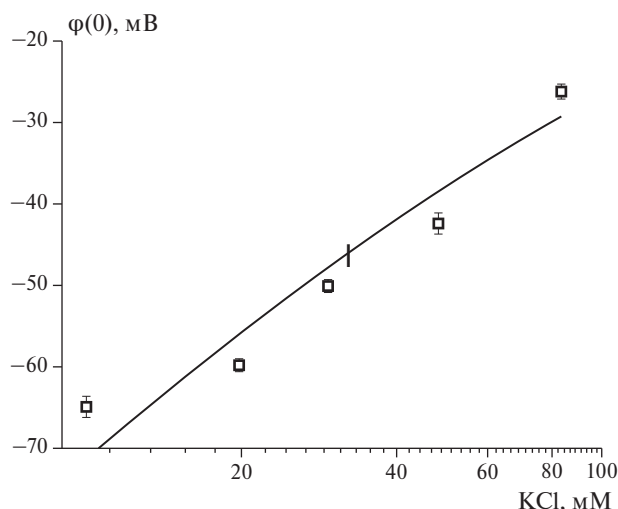


Рис. 2. Зависимость значений поверхностного потенциала липосом из смеси DPhPC:DPhPS 80:20 (мол. %) от ионной силы раствора KCl. Теоретическая кривая построена по комбинации уравнений (1)–(3).

липосом ($\sigma = -(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ Кл/см²), а также значение константы связывания ионов калия фонового электролита ($K_{\text{эл}} = 1.00 \pm 0.04$ М⁻¹). Полученные значения согласуются с литературными данными [32, 33].

Плотность заряда на мембране была определена также методом измерения разности граничных потенциалов на плоской БЛМ с этим же липидным составом. Мы формировали БЛМ на отверстии в перегородке тefлоновой ячейки в 10 мМ растворе KCl, после чего постепенно увеличивали ионную силу электролита с одной стороны от мембраны путем последовательного добавления 1 М раствора KCl и регистрировали разность граничных потенциалов методом КВП. Зависимость изменения граничного потенциала с ростом ионной силы электролита в одном из отсеков ячей-

ки представлена на рис. 3а. Для расчета величины поверхностной плотности заряда на БЛМ эта зависимость была перестроена следующим образом. Значение граничного потенциала для каждой концентрации KCl было получено путем сложения эффектов от всех предыдущих добавок соли в этот отсек ячейки (рис. 3б). Нулевой уровень соответствовал исходному значению поверхностного потенциала (–64 мВ) в фоновом электролите (10 мМ KCl) до начала увеличения ионной силы, найденному из электрокинетических измерений. Из полученной зависимости были рассчитаны значения поверхностного потенциала на БЛМ и далее по ним определена плотность заряда на мембране (рис. 3в). Аппроксимация экспериментальной зависимости поверхностного потенциала от концентрации электролита комбинацией уравнений (1–3) дала значение $\sigma = -(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ Кл/см², а константы связывания калия – $K_{\text{эл}} = 1.0 \pm 0.1$ М⁻¹. На рис. 2 и 3 приведены результаты одиночного эксперимента, который был проведен независимо трижды для оценки параметров теоретической модели и их погрешности. Таким образом, результаты измерений методами КВП и электрофоретической подвижности липосом дали одинаковые (в пределах ошибки) значения для σ мембран из смеси фосфатидилсерина и фосфатидилхолина. Полученные нами значения поверхностной плотности заряда мембран согласуются с литературными данными для липосом, содержащих фосфатидилсерин [33–35].

Адсорбция Gag на бислойных липидных мембранах

Белок Gag практически постоянно взаимодействует с липидными мембранами в цикле репродукции вируса [36]. Некоторые исследователи полагают, что это взаимодействие происходит

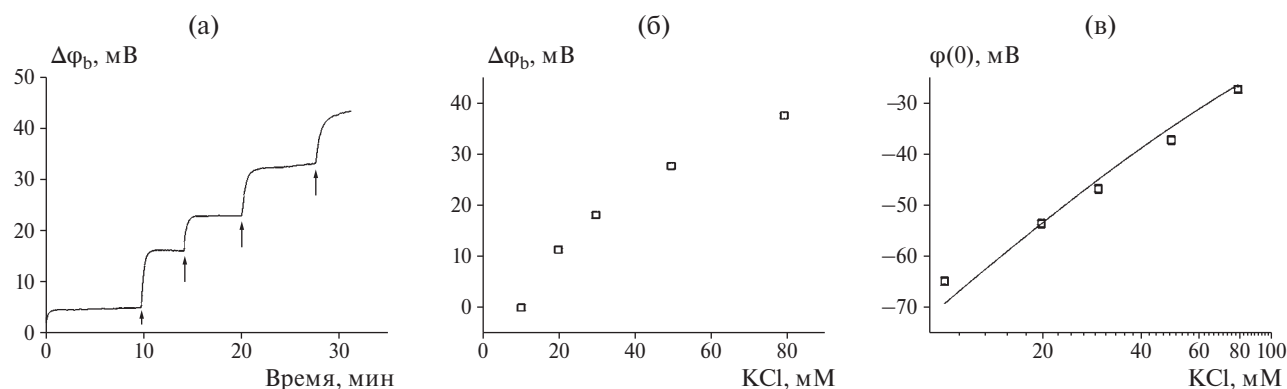


Рис. 3. Определение поверхностной плотности заряда на БЛМ из смеси DPhPC:DPhPS 80:20 (мол. %). (а) Изменение разности граничных потенциалов в результате последовательной добавки 1 М KCl в один из отсеков экспериментальной ячейки. Стрелки (слева направо) соответствуют изменению ионной силы раствора до 20, 30, 50 и 80 мМ. (б) Зависимость приращения разности граничных потенциалов на БЛМ от концентрации KCl. (в) Зависимость поверхностного потенциала на БЛМ от концентрации KCl в ячейке. Теоретическая кривая построена по уравнениям (1)–(3).

через домен МА, в результате конформационных перестроек в белке и встраивания N-концевой миристоильной группы в липидный бислой [37]. Однако изучение кинетики адсорбции полноразмерного Gag на липидных мембранах на подложке показало возможность связывания белка независимо от наличия или отсутствия миристата, причем на поверхностях, содержащих заряженные фосфолипиды, адсорбция Gag оказывалась эффективнее [18]. Этот результат подтверждает зависимость сродства белка к мембранам от электростатических взаимодействий. При этом понятно, что электростатическое притяжение не должно зависеть от наличия углеводородной цепи в структуре белковой молекулы, которая способна погружаться в липидный бислой. Чтобы ответить на вопрос о физико-химических механизмах связывания белка Gag с липидными мембранами, нами были проведены эксперименты по изучению адсорбции данного белка, лишённого миристоильной группы, на липидных мембранах различного состава. Исследование связывания Gag с липидным матриксом в суспензии мультислойных липосом оказалось затруднено необходимостью расходования большого количества белка для получения данных в широком диапазоне концентраций. Поэтому было решено далее изучать адсорбцию Gag методом КВП в системе с плоскими БЛМ, которая позволяет работать с меньшими количествами белка при аналогичном молярном соотношении белка с липидами. При разработке метода КВП достоверность полученных результатов была доказана на примере анализа адсорбции малых молекул и ионов [23, 27, 38]. В дальнейшем было показано, что он позволяет получать важные результаты и при изучении адсорбции различных макромолекул [13, 35, 39].

Так как адсорбированный белок, несущий заряд, изменяет граничный потенциал липидного монослоя, с которым он связан, трансмембранное электрическое поле также изменяется для любого асимметричного добавления белка к липидному бислою. Результирующее изменение в трансмембранном поле может быть измерено путем определения внешнего поля, которое нейтрализует асимметрию. По этому принципу метод КВП обеспечивает возможность регистрировать и кинетику процесса адсорбции белка. Добавление белка Gag на одну из сторон плоской фосфолипидной мембраны приводит к быстрому увеличению разницы граничных потенциалов ($\Delta\phi_b$) на мембране с начальным наклоном, пропорциональным объемной концентрации белка (рис. 4). Это отражает кинетику адсорбции Gag на

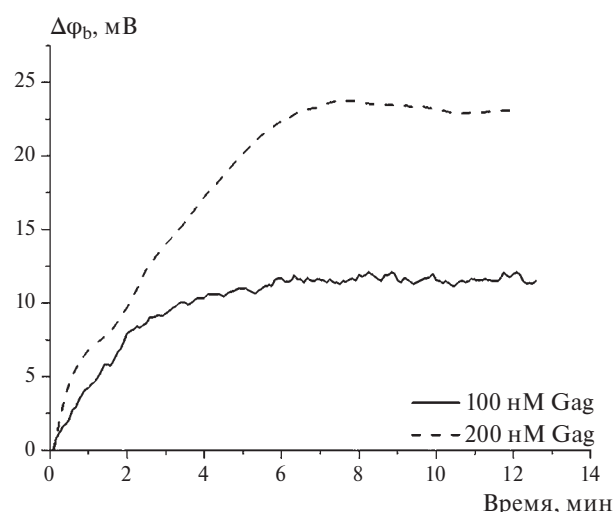


Рис. 4. Кинетика изменения разности граничных потенциалов на БЛМ при добавлении Gag с одной стороны мембраны в нулевой момент времени. БЛМ сформирована из DPhPC в буферном растворе 10 мМ KCl, 5 мМ HEPES, 0.1 мМ ЭДТА, pH 7.2. Концентрация Gag в растворе составляла 100 нМ (сплошная кривая) и 200 нМ (пунктирная кривая).

липидном бислое с достижением стационарного уровня разности граничных потенциалов и выходом кривой на насыщение.

На основании полученных зависимостей изменения разности граничных потенциалов от объемной концентрации Gag нами были построены изотермы адсорбции (рис. 5) на заряженной и незаряженной мембранах в биологически релевантном диапазоне концентраций (до 500 нМ в цитоплазме клеток [40]). Каждая точка на графиках соответствует стационарному уровню для заданной концентрации, усредненному по 3–5 независимым сериям экспериментов. При добавке от 10 до 200 нМ Gag на одну сторону мембраны из цвиттер-ионного DPhPC разность граничных потенциалов изменялась от 3 ± 2 мВ до 23 ± 2 мВ (рис. 5, треугольные символы) с ростом объемной концентрации белка (C_{Gag}). Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности адсорбции Gag на незаряженной липидной мембране. Кроме того, положительные значения разности граничных потенциалов говорят о положительном заряде белковой молекулы на мембране. Из этого мы можем заключить, что способность Gag связываться с липидными бислоями выходит за рамки только лишь электростатического притяжения, и важную роль играют гидрофобные взаимодействия.

Внутри инфицированной клетки Gag направляется на внутренний монослой плазматической мембраны, обогащенной отрицатель-

но заряженными фосфатидилсерином и PI(4,5)P₂. Принято считать, что его домен МА взаимодействует с мембраной посредством электростатических сил притяжения, с возможностью специфического белок-лигандного связывания с PI(4,5)P₂ [41]. На сегодняшний день хорошо изучена адсорбция полноразмерного белка Gag на липидных бислоях, содержащих PI(4,5)P₂ [18]. Однако электростатический характер адсорбции Gag на липидных мембранах с фосфатидилсерином, но без PI(4,5)P₂, не анализировался, а есть лишь некоторые данные для отдельного домена МА [8]. При этом исследования показали, что минимум 20 мол. % PS в составе мембраны обеспечивают эффективное связывание данного домена [8]. Чтобы оценить взаимодействие Gag с мембранами, содержащими фосфатидилсерин, нами была получена изотерма адсорбции Gag на липидной мембране из смеси DPhPC:DPhPS 80:20 мол. % (рис. 5, квадратные символы). Условия экспериментов и диапазон концентраций Gag были аналогичны описанному выше для мембраны из DPhPC. Изменение разности граничных потенциалов в зависимости от концентрации Gag в растворе происходило от 3 ± 1 мВ до 40 ± 9 мВ. Полученные значения $\Delta\phi_b$ подтверждают более эффективное связывание Gag с мембраной, содержащей анионный липид, по сравнению с незаряженным бислоем.

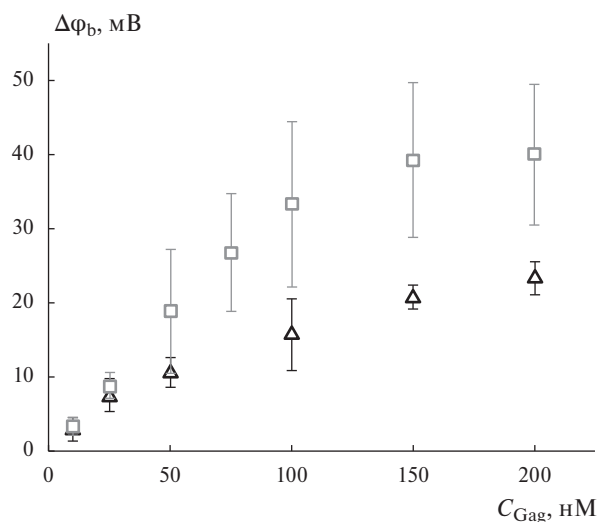


Рис. 5. Приращение разности граничных потенциалов, измеренное при адсорбции белка Gag на поверхности липидной мембраны из DPhPC (треугольники) и DPhPC:DPhPS 80:20 мол. % (квадраты) методом КВП. Каждая точка соответствует стационарному уровню разности граничных потенциалов. Диапазон концентраций Gag в растворе — от 10 до 200 нМ. Погрешность измерений получена как стандартное отклонение по 3–5 независимым экспериментам.

Для определения термодинамических констант связывания Gag с каждым из двух типов фосфолипидов полученные нами данные были проанализированы в рамках модели мономолекулярного связывания Ленгмюра. Она была использована ранее для описания адсорбции белка М1 вируса гриппа А в низких концентрациях [28] и, таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность анализа адсорбции белковых структур простой моделью. Изотерма адсорбции Gag на мембране из фосфатидилхолина имеет вид, описываемый уравнением (5), в котором отражено изменение величины заряда на поверхности мембраны по мере адсорбции белка.

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\max \text{Gag}}} = \frac{1}{1 + K_{\text{PC}} C_{\text{Gag}}(0)}, \quad (5)$$

где K_{PC} — константа связывания Gag с фосфатидилхолином, $\sigma_{\max \text{Gag}}$ — максимальная поверхностная плотность заряда, создаваемая на фосфатидилхолине адсорбированным белком, $C_{\text{Gag}}(0)$ — поверхностная концентрация Gag.

Из экспериментов методом КВП возможно определить лишь изменение граничных потенциалов мембраны, вызванное адсорбцией белка, но не количество связанных молекул. В рамках модели Гуи—Чепмена (1) взаимосвязь поверхностного заряда и потенциала можно считать линейной, если изменение потенциала, создаваемое адсорбцией белка, меньше, чем kT/e (приблизительно 25.4 мВ). Потенциал, измеренный в наших экспериментах на DPhPC, был меньше этой величины во всем диапазоне концентраций Gag. Обоснованность линейного приближения легко вычислить. Если аргумент гиперболического синуса равен 0.5, функция превышает значение аргумента примерно на 4%. Это означает, что даже при потенциале 25.4 мВ погрешность линейного приближения не превышает 5%, а это значение находится в пределах точности измерений методом КВП. Поэтому мы предположили, что измеренные разности граничных потенциалов прямо пропорциональны количеству белка, адсорбированного на единицу площади мембраны. То есть мы можем принять $\sigma = A\Delta\phi_b$ и $\sigma_{\max \text{Gag}} = A\Delta\phi_{b\max \text{Gag}}$, где $\Delta\phi_{b\max \text{Gag}}$ соответствует полному заполнению мембраны белком, а A — некоторая константа, и для фосфатидилхолина в уравнении (5) вместо σ и $\sigma_{\max \text{Gag}}$ использовать $\Delta\phi_b$ и $\Delta\phi_{b\max \text{Gag}}$ соответственно.

Для липидных мембран, содержащих анионные липиды, важно учесть возможность адсорбции ионов фонового электролита на центрах связывания. В уравнении Гуи—Чепмена (1) рассматривается случай симметричного

электролита. Более общая зависимость от состава раствора может быть выражена с помощью уравнения Грэма (6) [42], которое позволяет учесть присутствие в электролите нескольких типов ионов.

$$\sigma^2 = 2kT\epsilon\epsilon_0 \sum_i C_i \left[\exp\left(-\frac{z_i e \phi(0)}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (6)$$

В таком случае уравнение в модели Ленгмюра при стехиометрии один адсорбат на молекулу липида приобретает вид уравнения конкурентной адсорбции (7) [43] исследуемого белка и одновалентного катиона электролита.

$$\sigma = \frac{\alpha \sigma_{\max PS} \left[(z_{\text{Gag}} - 1) K_{PS} C_{\text{Gag}}(0) - 1 \right]}{1 + K_{\text{Эл}} C_{\text{Эл}}(0) + K_{PS} C_{\text{Gag}}(0)} + \frac{(1 - \alpha) \sigma_{\max \text{Gag}} z_{\text{Gag}} K_{PC} C_{\text{Gag}}(0)}{1 + K_{PC} C_{\text{Gag}}(0)}, \quad (7)$$

где α — доля заряженного фосфолипидов в мембране, $\sigma_{\max PS}$ — максимальная поверхностная плотность заряда на мембране, полностью состоящей из отрицательно заряженного фосфатидилсерина, K_{PS} — константа связывания Gag с фосфатидилсерином, z_{Gag} — зарядовое число Gag.

Таким образом, для вычисления констант связывания белка Gag отдельно с фосфатидилхолином и фосфатидилсерином с учетом адсорбции ионов калия фонового электролита необходимо было решить систему из уравнений (3), (6) и (7). Для этого были выбраны следующие параметры. Максимальная плотность заряда (центров связывания на мембране) $\sigma_{\max PS}$ принимается равной -11.5×10^{-6} Кл/см² для 10 мМ раствора KCl из расчета, что для используемой в эксперименте мембраны с 20 мол. % DPhPS значение $\sigma = -(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ Кл/см². Значение $\sigma_{\max \text{Gag}}$ было определено как 0.9×10^{-6} Кл/см² по уравнению (1) в рамках приближения для малых потенциалов ($\phi(0) < kT/e$) при $\Delta\phi_{\text{bmaxGag}} = 37 \pm 3$ мВ. Значение константы связывания ионов калия фонового электролита принято равным 1 М⁻¹. Поскольку зарядовое число для Gag остается неизвестным параметром, нами было рассмотрено несколько вариантов для z_{Gag} (от 1 до 3) и показано, что только при величине, равной 1, удается лучше всего описать экспериментальные данные (рис. 6). Истинные константы связывания Gag при указанных параметрах составили $K_{PC} = 8 \times 10^6$ М⁻¹ с фосфатидилхолином и $K_{PS} = 3 \times 10^6$ М⁻¹ с фосфатидилсерином. Полученное нами значение K_{PC} совпадает по порядку величины с результатами предыдущих исследований для полно-

размерного Gag, проведенных на плоских БЛМ методом регистрации интенсивности второй гармоники в слое адсорбированного белка [18]. Эффективная константа связывания с фосфатидилсерином $K_{PS}^{\text{эфф}}$, учитывающая электростатический вклад $\exp[e\phi(0)/kT]$, составила 37.2×10^6 М⁻¹, что также хорошо согласуется с величиной константы связывания, полученной ранее для домена МА белка Gag методом рефрактометрии поверхностного плазмонного резонанса [8], однако без попытки отдельно оценить вклад электростатических взаимодействий.

Полученные значения констант связывания совпадают между собой по порядку величины, из чего мы можем заключить, что адсорбция Gag на мембране — сложный по своему характеру процесс, состоящий из комбинации электростатических и гидрофобных взаимодействий белка с липидным матриксом. При этом важно отметить, что в наших исследованиях мы использовали белок Gag, не содержащий миристан на N-конце, но при этом наблюдали сродство белка к незаряженной мембране с высокой аффинностью. Это указывает на равносильный вклад как электростатических, так и гидрофобных взаимодействий в связывание белка с липидным матриксом, не зависящих от наличия миристоильной группы. Фактически мы можем заключить, что истинные константы взаимодействия белка Gag с липидными мембранами определяются, скорее, площадью на липидную молекулу, которые близки для фосфатидилхолина и фосфатидилсерина [33], а не каким-либо специфическим взаимодействием с фосфатидилсерином. При этом наличие заряда на липидной молекуле вносит свой вклад

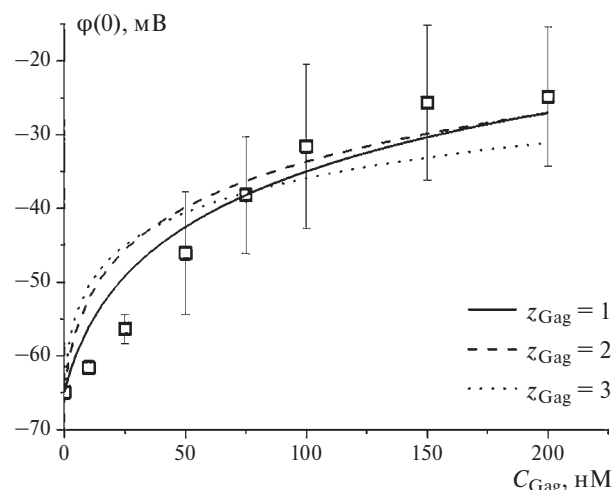


Рис. 6. Зависимость поверхностного потенциала на мембране из DPhPC:DPhPS 80:20 (мол. %) от концентрации Gag, аппроксимированная системой из уравнений (3), (6) и (7). Теоретические кривые построены для зарядового числа Gag z_{Gag} от 1 до 3.

в дополнительное электростатическое притяжение белка к мембране, увеличивая, таким образом, поверхностную концентрацию белка около отрицательно заряженной мембраны, что может быть интерпретировано как более высокая эффективная константа связывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полипротеин Gag является основным белком вируса иммунодефицита человека и участвует в нескольких этапах цикла репродукции вируса. Взаимодействуя с плазматической мембраной инфицированной клетки, белок Gag запускает формирование новой вирусной частицы. В данной работе мы исследовали связывание белка Gag с модельными липидными мембранами электрохимическими методами для лучшего понимания физико-химических механизмов этого взаимодействия. С помощью метода компенсации внутримембранного поля нами были получены изотермы адсорбции Gag на незаряженных и отрицательно заряженных липидных мембранах, содержащих фосфатидилсерин. Из полученных экспериментальных данных были вычислены значения констант связывания с цвиттер-ионным фосфатидилхолином и анионным фосфатидилсерином. Результаты измерения граничных потенциалов показали, что присутствие в липидном бислое 20 мол. % фосфатидилсерина усиливает взаимодействие Gag с мембраной по сравнению с незаряженным бислоем. Принципиальная возможность адсорбции Gag на нейтральных бислоях говорит о роли гидрофобных сил в белок-липидных взаимодействиях помимо специфических и электростатических. Вклад гидрофобных взаимодействий подтверждается значениями констант связывания с обоими типами фосфолипидов, которые оказались практически одинаковыми. Таким образом, связывание полипротеина Gag с липидным матриксом — сложный процесс, в котором участвуют не только электростатические силы притяжения, но также гидрофобные взаимодействия, определяемые площадью, приходящейся на липидную молекулу, а поверхностный заряд мембраны влияет лишь на изменение концентрации белка вблизи мембраны. При этом наличие миристана в структуре белка не играет решающую роль в таких взаимодействиях, как считалось ранее [3, 37].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 20-54-14006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы Дениева З.Г. и Макринский К.И. провели эксперименты электрохимическими методами. Все авторы участвовали в обработке данных и обсуждении результатов. Автор Батищев О.В. руководил работой. Авторы Дениева З.Г., Ермаков Ю.А. и Батищев О.В. участвовали в написании текста статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bell, N.M. and Lever, A.M., HIV Gag polyprotein: processing and early viral particle assembly, *Trends in microbiology*, 2013, vol. 21, no. 3, p. 136. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2012.11.006>
2. Freed, E., HIV-1 assembly, release and maturation, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2015, vol. 13, p. 484. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3490>
3. Saad, J.S., Miller, J., Tai, J., Kim, A., Ghanam, R.H., and Summers, M.F., Structural basis for targeting HIV-1 Gag proteins to the plasma membrane for virus assembly, *Proc. National Acad. Sci. United States of America*, 2006, vol. 103, no. 30, p. 11364. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602818103>
4. Mercedi, P. Y., Bucca, N., Loeliger, B., Gaines, C.R., Mehta, M., Bhargava, P., Tedbury, P.R., Charlier, L., Floquet, N., Muriaux, D., Favard, C., Sanders, C.R., Freed, E.O., Marchant, J., and Summers, M.F., Structural and Molecular Determinants of Membrane Binding by the HIV-1 Matrix Protein, *J. molecular biology*, 2006, vol. 428, no. 8, p. 1637. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2016.03.005>
5. Mammano, F., Ohagen, A., Höglund, S., and Göttinger, H.G., Role of the major homology region of human immunodeficiency virus type 1 in virion morphogenesis, *J. virology*, 1994, vol. 68, no. 8, p. 4927. <https://doi.org/10.1128/JVI.68.8.4927-4936.1994>
6. Dalton, A.K., Ako-Adjei, D., Murray, P.S., Murray, D., and Vogt, V.M., Electrostatic interactions drive membrane association of the human immunodeficiency virus type 1 Gag MA domain, *J. virology*, 2007, vol. 81, no. 12, p. 6434. <https://doi.org/10.1128/JVI.02757-06>
7. Chukkapalli, V., Hogue, I.B., Boyko, V., Hu, W.S., and Ono, A., Interaction between the human immunodeficiency virus type 1 Gag matrix domain and phosphatidylinositol-(4,5)-bisphosphate is essential for efficient gag membrane binding, *J. virology*, 2008, vol. 82, no. 5, p. 2405. <https://doi.org/10.1128/JVI.01614-07>
8. Barros, M., Heinrich, F., Datta, S.A.K., Rein, A., Karageorgos, I., Nanda, H., and Lösche, M., Membrane Binding of HIV-1 Matrix Protein: Dependence

- on Bilayer Composition and Protein Lipidation, *J. virology*, 2016, vol. 90, no. 9, p. 4544.
<https://doi.org/10.1128/JVI.02820-15>
9. Freed, E.O., HIV-1 Gag: flipped out for PI(4,5)P(2), *Proc. National Acad. Sci. United States of America*, 2006, vol. 103, no. 30, p. 11101.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0604715103>
 10. Yeung, T., Heit, B., Dubuisson, J.F., Fairn, G.D., Chiu, B., Inman, R., Kapus, A., Swanson, M., and Grinstein, S., Contribution of phosphatidylserine to membrane surface charge and protein targeting during phagosome maturation, *J. cell biology*, 2009, vol. 185, no. 5, p. 917.
<https://doi.org/10.1083/jcb.200903020>
 11. Ermakov, Y.A., Averbakh, A.Z., Yusipovich, A.I., and Sukharev, S., Dipole potentials indicate restructuring of the membrane interface induced by gadolinium and beryllium ions, *Biophys. J.*, 2001, vol. 80, no. 4, p. 1851.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(01\)76155-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)76155-3)
 12. Ermakov, Y.A., Kamaraju, K., Sengupta, K., and Sukharev, S., Gadolinium ions block mechanosensitive channels by altering the packing and lateral pressure of anionic lipids, *Biophysical Journal*, 2010, vol. 98, no. 6, p. 1018.
<https://doi.org/10.1016/j.bpj.2009.11.044>
 13. Marukovich, N., McMurray, M., Finogenova, O., Nesterenko, A., Batishchev, O., and Ermakov, Y., Interaction of Polylysines with the Surface of Lipid Membranes, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 2013, vol. 17, p. 139.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411516-3.00006-1>
 14. Ермаков, Ю.А., Соколов, В.С., Акимов, С.А., Батищев, О.В. Физико-химические и электрохимические аспекты функционирования биологических мембран. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 3. С. 342. [Ermakov, Y.A., Sokolov, V.S., Akimov, S.A., and Batishchev O.V., Physicochemical and Electrochemical Aspects of the Functioning of Biological Membranes, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, p. 471.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024420030085>
 15. Kempf, N., Postupalenko, V., Bora, S., Didier, P., Arntz, Y., de Rocquigny, H., and Mély, Y., The HIV-1 nucleocapsid protein recruits negatively charged lipids to ensure its optimal binding to lipid membranes, *J. virology*, 2015, vol. 89, no. 3, p. 1756.
<https://doi.org/10.1128/JVI.02931-14>
 16. Perez-Caballero, D., Hatzioannou, T., Martin-Serrano, J., and Bieniasz, P. D., Human immunodeficiency virus type 1 matrix inhibits and confers cooperativity on gag precursor-membrane interactions, *J. virology*, 2004, vol. 78, no. 17, p. 9560.
<https://doi.org/10.1128/JVI.78.17.9560-9563.2004>
 17. Ono, A., Demirov, D., and Freed, E.O., Relationship between human immunodeficiency virus type 1 Gag multimerization and membrane binding, *J. virology*, 2000, vol. 74, no. 11, p. 5142.
<https://doi.org/10.1128/jvi.74.11.5142-5150.2000>
 18. Tran, R.J., Lalonde, M.S., Sly, K.L., and Conboy, J.C., Mechanistic Investigation of HIV-1 Gag Association with Lipid Membranes, *J. Phys. Chem., B*, 2019, vol. 123, no. 22, p. 4673.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02655>
 19. Gui, D., Gupta, S., Xu, J., Zandi, R., Gill, S., Huang, I.C., Rao, A. L., and Mohideen, U., A novel minimal in vitro system for analyzing HIV-1 Gag-mediated budding, *J. biolog. Phys.*, 2015, vol. 41, no. 2, p. 135.
<https://doi.org/10.1007/s10867-014-9370-z>
 20. Vlach, J. and Saad, J. S., Trio engagement via plasma membrane phospholipids and the myristoyl moiety governs HIV-1 matrix binding to bilayers, *Proc. National Acad. Sci. United States of America*, 2013, vol. 110, no. 9, p. 3525.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1216655110>
 21. Ермаков, Ю.А. Равновесие ионов вблизи липидных мембран — эмпирический анализ простейшей модели. *Коллоид. журн.* 2000. № 6. С. 437. [Ermakov, Yu.A., Equilibrium of ions near lipid membranes — empirical analysis of the simplest model. *Colloid Journal* (in Russian), 2000, no. 6, p. 437.]
 22. Sokolov, V.S. and Kuz'min, V.G., Measurement of differences in the surface potentials of bilayer membranes according to the second harmonic of a capacitance current, *Biofizika*, 1980, vol. 25, no. 1, p. 170.
 23. Ермаков, Ю.А. Первые шаги в регистрации и интерпретации граничного потенциала липидных мембран. *Биол. мембраны: Журн. мембранной и клеточной биологии*. 2022. Т. 39. № 5. С. 337. [Ermakov, Y.A., First Steps in Detection and Interpretation of the Lipid Membrane Boundary Potential, *Biochem. Moscow Suppl. Ser. A*, 2022, vol. 16, p. 261.]
<https://doi.org/10.1134/S1990747822050051>
 24. Datta, S.A. and Rein, A., Preparation of recombinant HIV-1 gag protein and assembly of virus-like particles in vitro, *Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)*, 2009, vol. 485, p. 197.
https://doi.org/10.1007/978-1-59745-170-3_14
 25. Mueller, P., Rudin, D.O., Tien, H.T., and Wescott, W.C., Methods for the formation of single bimolecular lipid membranes in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, no. 2, p. 534.
<https://doi.org/10.1021/j100796a529>
 26. Jesorka, A. and Orwar, O., Liposomes: technologies and analytical applications, *Annual rev. analyt. chem. (Palo Alto, Calif.)*, 2008, vol. 1, p. 801.
<https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112747>
 27. Ermakov, Y.A. and Sokolov, V.S., Boundary potentials of bilayer lipid membranes: methods and interpretations, *Membrane Sci. and Technol. Ser.-*, 2003, vol. 7, p. 109.
[https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(03\)80027-X](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(03)80027-X)
 28. Batishchev, O.V., Shilova, L.A., Kachala, M.V., Tashkin, V.Y., Sokolov, V.S., Fedorova, N.V., Baratova, L.A., Knyazev, D.G., Zimmerberg, J., and Chizmadzhev, Y.A., pH-Dependent Formation and Disintegration of the Influenza A Virus Protein Scaffold To Provide Tension

- for Membrane Fusion, *J. virology*, 2015, vol. 90, no. 1, p. 575.
<https://doi.org/10.1128/JVI.01539-15>
29. Gouy, M., Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.*, 1910, vol. 9, no. 1, p. 457.
<https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
 30. Chapman, D.L., LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *London, Edinburgh, and Dublin Philosoph. Magazine and J. Sci.*, 1913, vol. 25, no. 148, p. 475.
<https://doi.org/10.1080/14786440408634187>
 31. Amory, D.E. and Dufey, J. E., Model for the electrolytic environment and electrostatic properties of biomembranes, *J. bioenergetics and biomembranes*, 1985, vol. 17, no. 3, p. 151.
<https://doi.org/10.1007/BF00751059>
 32. Eisenberg, M., Gresalfi, T., Riccio, T., and McLaughlin, S., Adsorption of monovalent cations to bilayer membranes containing negative phospholipids, *Biochemistry*, 1979, vol. 18, no. 23, p. 5213.
<https://doi.org/10.1021/bi00590a028>
 33. Ermakov, Y.A., The determination of binding site density and association constants for monovalent cation adsorption onto liposomes made from mixtures of zwitterionic and charged lipids, *Biochimica et biophysica acta*, 1990, vol. 1023, no. 1, p. 91.
[https://doi.org/10.1016/0005-2736\(90\)90013-e](https://doi.org/10.1016/0005-2736(90)90013-e)
 34. McLaughlin, S., The electrostatic properties of membranes, *Annual rev. biophys. and biophys. chem.*, 1989, vol. 18, p. 113.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bb.18.060189.000553>
 35. Князев, Д.Г., Радшхин, В.А., Соколов, В.С. Изучение межмолекулярных взаимодействий белков М1 вируса гриппа А на поверхности модельной липидной мембраны методом компенсации внутримембранного поля. *Биол. мембраны: Журн. мембранной и клеточной биологии*. 2008. Т. 25. № 6. С. 488. [Knyazev, D.G., Radyukhin, V.A., and Sokolov, V.S., Intermolecular interactions of influenza M1 proteins on the model lipid membrane surface: A study using the inner field compensation method, *Biochem. Moscow Suppl. Ser. A*, 2009, vol. 3, p. 81.]
<https://doi.org/10.1134/S1990747809010115>
 36. Bieniasz, P.D., The cell biology of HIV-1 virion genesis, *Cell host & microbe*, 2009, vol. 5, no. 6, p. 550.
<https://doi.org/10.1016/j.chom.2009.05.015>
 37. Chukkapalli, V. and Ono, A., Molecular determinants that regulate plasma membrane association of HIV-1 Gag, *J. molecular biology*, 2011, vol. 410, no. 4, p. 512.
<https://doi.org/10.1016/j.jmb.2011.04.015>
 38. Sokolov, V.S., Sokolenko, E.A., Sokolov, A.V., Dontsov, A.E., Chizmadzhev, Yu.A., and Ostrovsky, M.A., Interaction of pyridinium bis-retinoid (A2E) with bilayer lipid membranes, *J. Photochem. and Photobiol. B: Biology*, 2007, vol. 86, no. 2, p. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2006.09.006>
 39. Bähr, G., Diederich, A., Vergères, G., and Winterhalter, M., Interaction of the effector domain of MARCKS and MARCKS-related protein with lipid membranes revealed by electric potential measurements, *Biochemistry*, 1998, vol. 37, no. 46, p. 16252.
<https://doi.org/10.1021/bi981765a>
 40. Fogarty, K.H., Berk, S., Grigsby, I.F., Chen, Y., Mansky, L.M., and Mueller, J.D., Interrelationship between cytoplasmic retroviral Gag concentration and Gag-membrane association, *J. molecular biology*, 2014, vol. 426, no. 7, p. 1611.
<https://doi.org/10.1016/j.jmb.2013.11.025>
 41. Monje-Galvan, V. and Voth, G.A., Binding mechanism of the matrix domain of HIV-1 gag on lipid membranes, *eLife*, 2020, vol. 9, p. e58621.
<https://doi.org/10.7554/eLife.58621>
 42. GRAHAME, D.C., The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 1947, vol. 41, no. 3, p. 441.
<https://doi.org/10.1021/cr60130a002>
 43. McLaughlin, S., Mulrine, N., Gresalfi, T., Vaio, G., and McLaughlin, A., Adsorption of divalent cations to bilayer membranes containing phosphatidylserine, *J. general physiol.*, 1981, vol. 77, no. 4, p. 445.
<https://doi.org/10.1085/jgp.77.4.445>

УДК 544.653.3

НАНОКОМПОЗИТ ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР С ФОСФИДОМ КОБАЛЬТА – ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. В. К. Кочергин^{a, *}, Р. А. Манжос^a, Е. Н. Кабачков^{a, c},
И. И. Ходос^b, А. Г. Кривенко^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^cИнститут физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: kochergin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Одними из наиболее перспективных электрокатализаторов реакции выделения водорода с точки зрения соотношения активности, стоимости и долговечности являются материалы, содержащие наночастицы фосфида кобальта. В работе представлен простой и эффективный подход для получения нанокompозита графен-фосфореновых структур, декорированных наночастицами CoP с размерами 2–5 нм. Нанокompозит был получен путем электрохимического расщепления черного фосфора с последующим сольвотермальным синтезом, осуществленным в присутствии допированных атомами азота малослойных графеновых структур в растворе, содержащем ионы Co^{2+} . Установлено, что полученный электрокатализатор демонстрирует высокую активность и стабильность в реакции выделения водорода в кислой среде. Для достижения плотности тока 10 mA cm^{-2} требуется перенапряжение $\sim 220 \text{ mV}$, при этом наклон Тафеля составляет $\sim 63 \text{ mV dec}^{-1}$. Сделано предположение, что такой результат обусловлен как синергетическим эффектом взаимодействия между графеновыми и фосфореновыми структурами, так и электрокаталитической активностью наноразмерных частиц CoP, присутствующих на краевых участках фосфореновых структур.

Ключевые слова: фосфорен, малослойные графеновые структуры, реакция выделения водорода, фосфиды кобальта, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0424857024060025, EDN: PVETUY

NANOCOMPOSITE OF GRAPHENE-PHOSPHORENE STRUCTURES WITH COBALT PHOSPHIDE AS EFFECTIVE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION IN ACIDIC MEDIUM

© 2024 V. K. Kochergin^{a, *}, R. A. Manzhos^a, E. N. Kabachkov^{a, c},
I. I. Khodos^b, and A. G. Krivenko^a

^aFederal Research Center of Problem of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Acad. Semenov Ave. 1, 142432 Chernogolovka, Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
6 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia

^cInstitute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
2 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia

*e-mail: kochergin@icp.ac.ru

Materials containing cobalt phosphide nanoparticles are among the most promising electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in terms of the ratio of activity, cost and durability. This work presents a simple and effective approach for obtaining a nanocomposite of graphene-phosphorene structures decorated with CoP nanoparticles 2–5 nm in size. The nanocomposite was obtained by electrochemical exfoliation of black phosphorus followed by solvothermal synthesis carried out in the presence of few-layer graphene structures doped with nitrogen atoms in a solution containing Co^{2+} ions. It has been established that the obtained electrocatalyst demonstrates high activity and stability towards hydrogen evolution reaction in an acidic medium. In order to achieve a current density of 10 mA cm^{-2} , an overpotential of $\sim 220 \text{ mV}$ is required, while the Tafel slope is $\sim 63 \text{ mV dec}^{-1}$. It has been suggested that this result is due to both the synergistic effect of the interaction between graphene and phosphorene structures and the electrocatalytic activity of nanosized CoP particles present at the edges of phosphorene structures.

Keywords: phosphorene, few-layer graphene structures, hydrogen evolution reaction, cobalt phosphides, electrocatalysis

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для производства энергии в основном используют традиционные ископаемые виды топлива, чрезмерное потребление которых приводит к загрязнению окружающей среды и истощению запасов сырья. Возникшие экологические проблемы и растущие потребности в энергии придают особое значение разработке устойчивых и экологически нейтральных технологий преобразования и хранения энергии [1–3]. Переход к водородной энергетике рассматривается одним из вариантов решения этой задачи [4]. Водород считается перспективным “зеленым” топливом, так как при его сгорании отсутствуют вредные выбросы, а количество сырья для его получения практически не ограничено. Существует три основных способа получения H_2 : паровая конверсия метана или природного газа, газификация угля и электролиз воды [5]. В первых двух случаях используются ископаемые виды топлива, а в процессе получения водорода выделяется большое количество вредных для окружающей среды побочных продуктов. В третьем случае источником водорода является вода, а продуктами этого процесса — только H_2 и O_2 , которые образуются в реакциях выделения водорода (РВВ) и кислорода соответственно. Однако развертывание крупномасштабного производства водорода путем электролиза воды сильно затруднено из-за проблем, связанных с электрокатализаторами РВВ [6, 7]. В качестве катализаторов РВВ, как правило, используют материалы на основе наночастиц Pt и металлов платиновой группы [8, 9] из-за их высокой каталитической активности [10]. Тем не менее такие факторы, как высокая стоимость, ограниченность ресурсов и недостаточная стабильность сдерживают применение таких катализаторов и, как следствие, ограничивают объемы производства водорода путем электролиза воды [11, 12]. Таким образом, задача разработки катализаторов нового поколения с более низкой стоимо-

стью и более высокой активностью, чем у катализаторов на основе Pt [13, 14], остается актуальной.

Среди большого разнообразия разрабатываемых электрокатализаторов РВВ одними из наиболее перспективных материалов с точки зрения соотношения активности и стоимости являются фосфиды переходных металлов, среди которых наибольшие надежды связывают с наноматериалами на основе фосфидов кобальта [15–17]. В последнее время были затрачены большие усилия по совершенствованию их электрокаталитических параметров в РВВ, в частности увеличению проводимости и величины электрохимически активной поверхности (ЭХАП) путем введения в состав композитов составляющих, препятствующих агрегации наночастиц фосфидов переходных металлов [18, 19]. Необходимо отметить, что во многих случаях при получении фосфидов кобальта используют растворы, содержащие гипофосфит-ионы, которые в процессе синтеза так или иначе приводят к образованию высокотоксичного фосфина [20]. Для устранения этого нежелательного явления в качестве прекурсора CoP может быть употребим черный фосфор (ЧФ) [21], который нетоксичен и является наиболее термодинамически стабильной модификацией фосфора. С точки зрения структуры, ЧФ является слоистым материалом, где каждый слой представляет собой “гофрированный” лист, состоящий из двухслойных шестичленных колец, которые за счет sp^3 -гибридизации выглядят в вертикальной проекции как сотовые графеноподобные структуры, которые в кристалле ЧФ удерживаются за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. В обзорах [22, 23] подробно описываются разнообразные методы получения отдельных листов ЧФ, называемых по аналогии с графеном — фосфореном, среди которых наибольшее внимание уделяется их синтезу путем ультразвукового (УЗ) и электрохимического расщепления ЧФ. В работе [24] электрохимически расщепленный черный

фосфор (ЭРЧФ) изучался как потенциальный электрокатализатор различных реакций, в том числе реакции выделения водорода. Однако было выявлено, что в чистом виде ЭРЧФ проявляет слишком слабую каталитическую активность вследствие низкой адсорбционной способности ключевых интермедиатов РВВ, что практически полностью исключает перспективы его практического применения. В качестве методов решения данной проблемы рассматривается насыщение поверхности ЭРЧФ различными функциональными группами, а также декорирование поверхности ЭРЧФ каталитически активными наночастицами, например атомами металлов, а также их оксидами, фосфидами и др. Важно отметить и положительную сторону ЭРЧФ, препятствующего агломерации наночастиц фосфидов кобальта на его поверхности, что приводит к росту ЭХАП катализатора и, следовательно, увеличивает производительность электролизера. При этом главным и, по-видимому, критическим недостатком электродных материалов на основе ЭРЧФ, декорированных СоР, является их низкая электронная проводимость и стабильность [25, 26]. Наилучшим вариантом элиминирования негативных свойств ЭРЧФ и фосфидов кобальта является их использование в составе композитов с малослойными графеновыми структурами (МГС), которые обладают низкой стоимостью, большой величиной удельной поверхности, высокой электро- и теплопроводностью, прочностью и пр. [27]. Более того, использование МГС, допированных атомами азота (N-МГС), считается эффективным способом перераспределения плотности заряда в материале, что способствует улучшению адсорбционной способности ключевых интермедиатов РВВ. В работе [28] было показано, что сочетание ЭРЧФ и N-МГС привело к повышению активности и стабильности композитного катализатора.

В настоящей работе представлен простой и эффективный метод синтеза нанокompозита малослойных графеновых и фосфореновых структур, декорированных наночастицами фосфида кобальта СоР. Исследована его электрокаталитическая активность и стабильность в реакции выделения водорода в кислой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из красного фосфора по методике, описанной ранее в [29], был получен порошок черного фосфора. Далее путем его прессования были изготовлены ЧФ-электроды. Электрохимическое расщепление ЧФ проводили в 3-электродной ячейке объемом 10 мл в деаэрированном рас-

творе 0.025 М Bu_4NPF_6 в ДМФА при напряжении -7 В в течение 10 мин. В качестве вспомогательного электрода выступал графитовый стержень, а электродом сравнения был Ag/AgCl (нас. KCl) электрод. По окончании эксперимента суспензию подвергали УЗ-воздействию в течение 3 мин. Далее осадок суспензии на трековой мембране промывали 4–5 раз абсолютным этиловым спиртом и сушили при температуре 60°C в течение 6 ч под вакуумом, получая порошок ЭРЧФ. Метод одностадийного плазмoeлектрохимического получения порошка N-МГС и подробное описание экспериментальной установки приведены в [30, 31]. Затем 5 мг N-МГС и 5 мг ЭРЧФ добавляли в деаэрированный раствор 0.0015 М CoCl_2 в ДМФА, подвергали мягкому УЗ-воздействию и помещали на 3 ч в автоклав при температуре 165°C . После охлаждения автоклава суспензию отделяли от следов электролита описанным выше способом. Полученный таким образом порошок будем в дальнейшем обозначать как СоР/ЭРЧФ/N-МГС. Также был проведен сольвотермальный синтез без добавления N-МГС к реакционной смеси и получен образец электрохимически расщепленного черного фосфора, декорированного фосфидом кобальта (СоР/ЭРЧФ).

Образцы для исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) готовили путем покапельного нанесения суспензии СоР/ЭРЧФ/N-МГС, предварительно обработанной в ультразвуковой ванне, на кремниевую подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). РФЭ-спектры получали с помощью Specs RHOIBOS150 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 μm^2 , а информационная глубина — 1–2 нм. Электронномикроскопические изображения высокого разрешения были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение источника составляло 200 кВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с использованием дифрактометра Aeris (Malvern PANalytical B.V., Нидерланды) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Электрокаталитическую активность исследуемых образцов в реакции выделения водорода оценивали методом вольтамперометрии

с линейной разверткой потенциала. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE–3A (ALS Co., Ltd, Япония) с использованием потенциостата Elins P–20X (Elins, Россия) в насыщенном Ag растворе 0.5 М H_2SO_4 со скоростью развертки потенциала $\nu = 10$ мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу площадью ~ 2 см², в качестве электрода сравнения – Ag/AgCl (нас. KCl) электрод. Все значения потенциалов (E) были пересчитаны в соответствии с уравнением $E_{(\text{о.в.э.})} = E_{(\text{Ag/AgCl})} + 0.198 + 0.059 \text{ pH}$ и приведены в шкале обратимого водородного электрода (**о.в.э.**). Рабочий электрод готовили следующим образом: 2 мг катализатора, 0.8 мл этанола, 0.1 мл деионизированной H_2O и 0.1 мл полимера Nafion (1 мас. %) смешивали путем обработки ультразвуком в течение 15 мин для образования гомогенной суспензии. Затем 6 мкл полученной суспензии наносили на стеклоуглеродный дисковый электрод диаметром 3 мм и сушили при комнатной температуре. Загрузка катализатора во всех случаях была одинакова и составляла 170 мкг/см². Наклоны тафелевских кривых были найдены в соответствии с уравнением:

$$\eta = a + b \lg j,$$

где η – перенапряжение, a – постоянная Тафеля, b – значение наклона Тафеля, j – плотность тока. Стабильность катализаторов исследовали методом ускоренного теста на долговечность, который проводили с помощью циклирования потенциала со скоростью сканирования 50 мВ/с в области E от 200 до –300 мВ в насыщенном Ag растворе 0.5 М H_2SO_4 . Вольт-амперные кривые регистрировались до и после 500 циклов сканирования. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена рентгенограмма нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС, а также литературные данные для CoP, ЧФ и графита. Согласно карте PDF № 00-056-0159, пик при $\sim 26.5^\circ$ относится к дифракционному сигналу кристалла графита, соответствует плоскости (002). Это указывает на образование малослойных графеновых структур [32]. Наличие пиков при углах 31.6° , 46.3° , 48.3° и 52.4° , соответствующих плоскостям (011), (112), (211), и (103), согласно карте PDF № 01-089-2598, свидетельствует об образовании фазы CoP в составе нанокompозита. В то же время, согласно карте PDF № 01-089-2598, четко определяемые пики при углах 16.9° , 35.0° и 56.3° соответствуют пло-

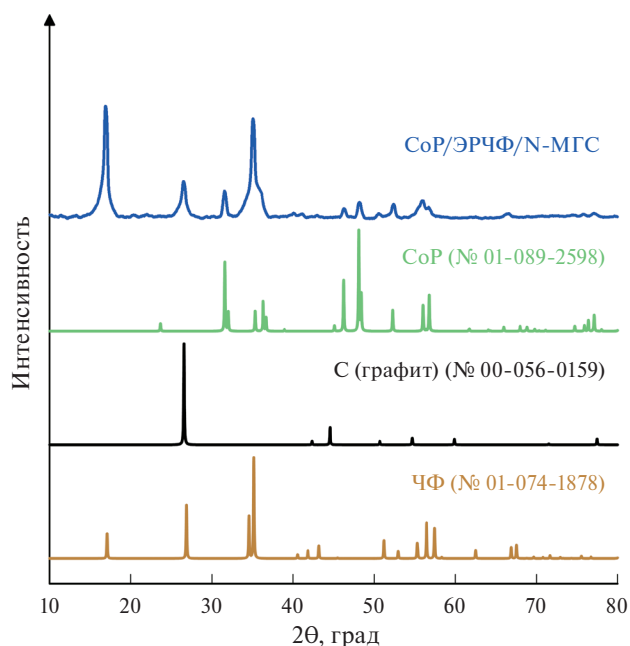


Рис. 1. Рентгенограмма нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС, а также литературные данные для CoP, ЧФ и графита, согласно PDF картам № 01-089-2598, № 01-074-1878 и № 00-056-0159 соответственно.

скостям (002), (111) и (016) фазы ЧФ. Таким образом, результаты РФА указывают на получение нанокompозита, состоящего из графен-фосфореновых структур и частиц фосфида кобальта CoP.

Детальное исследование морфологии поверхности полученного нанокompозита было проведено путем анализа СЭМ- и ПЭМ-изображений (рис. 2). Было выявлено, что образец представляет собой совокупность типичных малослойных графеновых и фосфореновых структур с латеральными размерами 0.5–5 мкм и толщиной 2–7 нм. Доказательством наличия графеновых и фосфореновых структур служат существенно различающиеся величины межплоскостных расстояний 0.34 нм и 0.52 нм (см. рис. 2б), полученные для различных элементов поверхности композита, которые с очевидностью можно отнести к межплоскостным расстояниям в графите и черном фосфоре соответственно. При этом следует отметить, что фосфореновые структуры покрыты нанокристаллическими частицами сферической формы с размерами 2–5 нм, что можно увидеть на приведенном ПЭМ-изображении (рис. 2в). В согласии с литературными данными, механизм образования CoP на поверхности фосфореновых структур можно описать следующим образом. При расщеплении ЧФ на краевых участках фосфорена формируется большое количество дефектов, что приводит к тому, что атомы фосфора имеют меньшее координационное число,

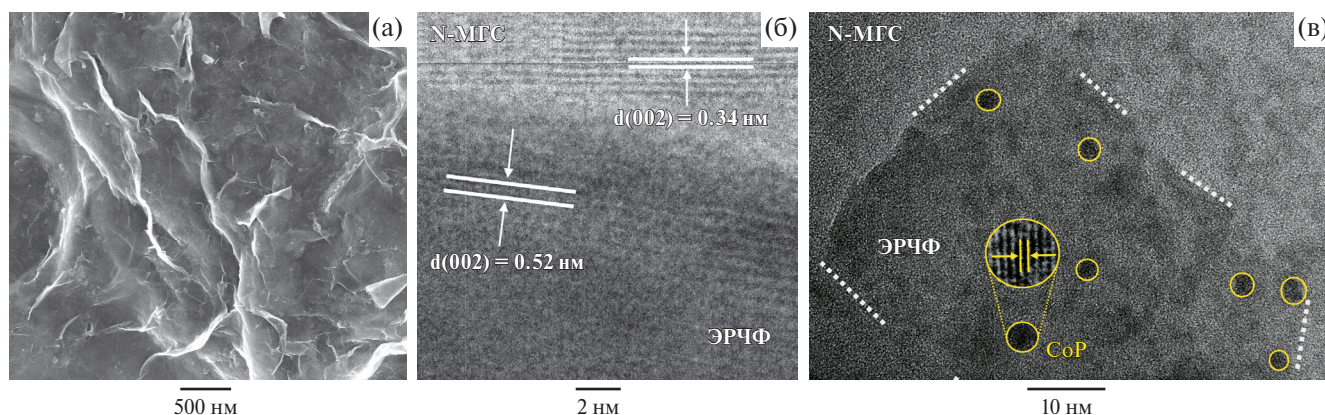


Рис. 2. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б, в) изображения нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС.

большее количество неподеленных электронов и, соответственно, более высокую восстановительную способность [33]. Вследствие этого на дефектных позициях ионы Co могут восстанавливаться с образованием фосфидов [34].

РФЭ-спектры высокого разрешения Co 2*p* и P 2*p* приведены на рис. 3а и 3б соответственно. Деконволюция спектра Co 2*p* свидетельствует о наличии двух дублетов, относящихся к Co 2*p*_{3/2} и Co 2*p*_{1/2}, соответственно, а также сателлитных пиков при 786.3 и 803.4 эВ (рис. 3а). На основании литературных данных можно заключить, что пики при 780.4 эВ и 795.7 эВ обусловлены основными фотоэлектронными откликами ионов Co³⁺, а пики при 781.8 эВ и 797.6 эВ — ионами Co²⁺ [35, 36]. РФЭ-спектр высокого разрешения P 2*p* содержит три пика при 129.5, 130.4 и 133.1 эВ, которые можно отнести к P 2*p*_{3/2}, P 2*p*_{1/2}, а также

к окисленным формам P, образовавшимся на поверхности нанокompозита из-за его контакта с воздухом [37], соответственно. Важно отметить, что N-МГС в первую очередь использовались для того, чтобы повысить стабильность итогового катализатора. Образование N-МГС с существенным уровнем допирования атомами азота при плазмо-электрохимическом способе синтеза было ранее показано в [32]. Помимо повышения стабильности итогового катализатора, согласно [28], в графен-фосфореновых структурах фосфореновые структуры выступают акцептором, а N-МГС — донором электронов. То есть ЭРЧФ притягивает электроны от N-МГС, создавая отрицательный заряд поверхности ЭРЧФ, а также положительный заряд поверхности N-МГС. С этими заключениями также согласуется ранее сделанный вывод об образовании CoP при взаимодействии

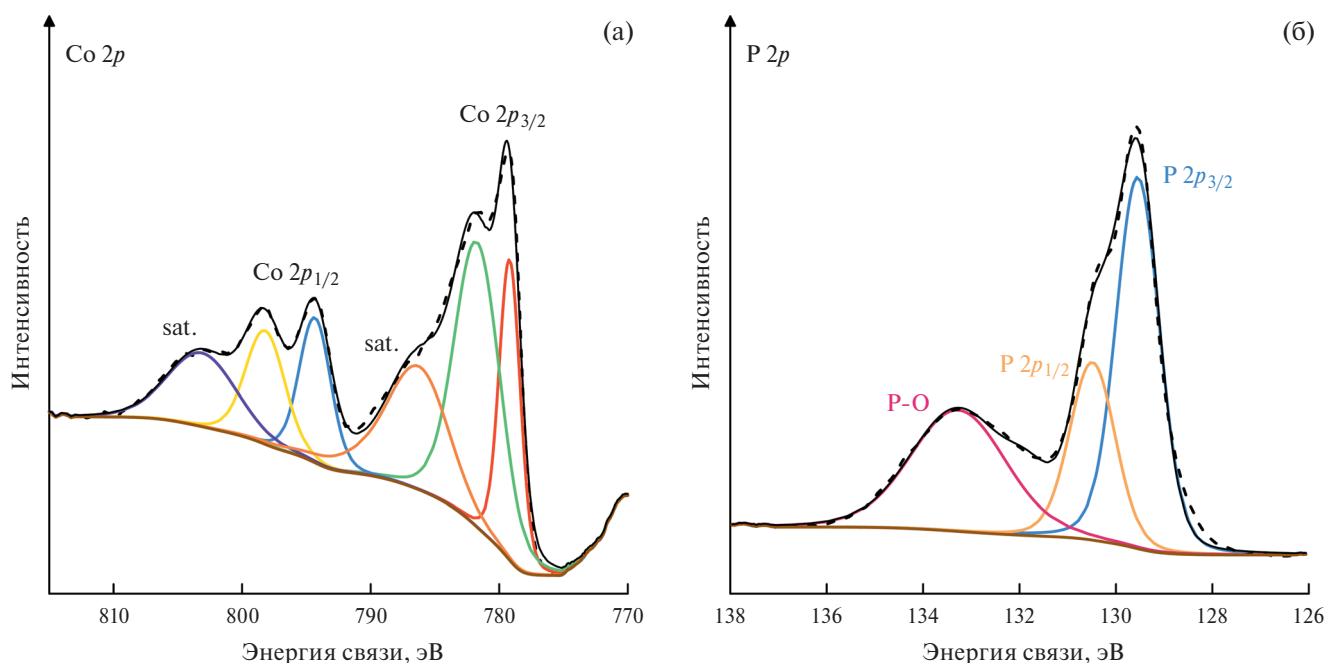


Рис. 3. Co 2*p* (а) и P 2*p* (б) РФЭ-спектры высокого разрешения нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС.

ионов Co с отрицательно-заряженной поверхностью ЭРЧФ. Пик $P\ 2p_{3/2}$ может быть отнесен к P в фосфиде [38], так как находится при более низкой энергии связи, чем в элементарном P (130.2 эВ) [39, 40], при этом пик Co $2p_{3/2}$ при 780.4 эВ имеет положительное смещение в сравнении с положением пика, характерного для металлического кобальта (778.1 эВ) [39, 41], и может быть отнесен к энергии связи кобальта в фосфиде. Эти результаты свидетельствуют об образовании фосфида кобальта CoP на поверхности ЭРЧФ.

Электрокаталитическую активность исследуемых катализаторов в РВВ исследовали в насыщенном Ag растворе 0.5 M H_2SO_4 . На рис. 4а приведены вольт-амперные зависимости для CoP/ЭРЧФ/N-МГС наряду с ЭРЧФ и CoP/ЭРЧФ. Как видно из рис. 4а, при плотности тока 10 mA cm^{-2} электрод с нанесенным наноккомпозитом CoP/ЭРЧФ/N-МГС демонстрирует гораздо меньшее перенапряжение выделения водорода ($\sim 220\text{ мВ}$), чем другие рассматриваемые образцы ($\sim 1050\text{ мВ}$ для ЭРЧФ и $\sim 400\text{ мВ}$ для CoP/ЭРЧФ). Как можно было ожидать, согласно [24], ЭРЧФ проявляет наименьшую каталитическую активность, а при декорировании фосфореновых структур фосфидом кобальта перенапряжение реакции выделения водорода существенно уменьшается (рис. 4а). Еще большего увеличения каталитической активности удастся достичь за счет добавления в состав катализатора допиро-

ванных азотом малослойных графеновых структур. Значение перенапряжения, характерное для CoP/ЭРЧФ/N-МГС, оказывается близким к значениям, приведенным для ряда катализаторов РВВ на основе фосфидов кобальта в кислой среде [33, 42–45]. Также на лучшие электрокаталитические характеристики CoP/ЭРЧФ/N-МГС по сравнению с CoP/ЭРЧФ и ЭРЧФ указывают наклоны зависимостей Тафеля (рис. 4б), которые составляют $\sim 63\text{ мВ дек}^{-1}$, $\sim 109\text{ мВ дек}^{-1}$ и $\sim 188\text{ мВ дек}^{-1}$ для CoP/ЭРЧФ/N-МГС, CoP/ЭРЧФ и ЭРЧФ соответственно. Меньшее значение наклона Тафеля предполагает более быструю кинетику РВВ [46].

Важной характеристикой любого катализатора также является его стабильность. Вольт-амперные зависимости для CoP/ЭРЧФ/N-МГС, зарегистрированные до и после 500 циклов ускоренного теста на долговечность, приведены на рис. 5. После 500 циклов сканирования потенциала в интервале от 200 до -300 мВ наблюдается увеличение перенапряжения РВВ лишь на $\sim 15\text{ мВ}$, что может указывать на приемлемую стабильность катализатора в кислой среде.

Полученный результат можно объяснить синергетическим эффектом взаимодействия графеновых и фосфореновых структур, а также присутствием на поверхности последних наноразмерных частиц фосфида кобальта CoP. Присутствие графеновых структур в композите не только повышает его стабильность и долговечность, но также,

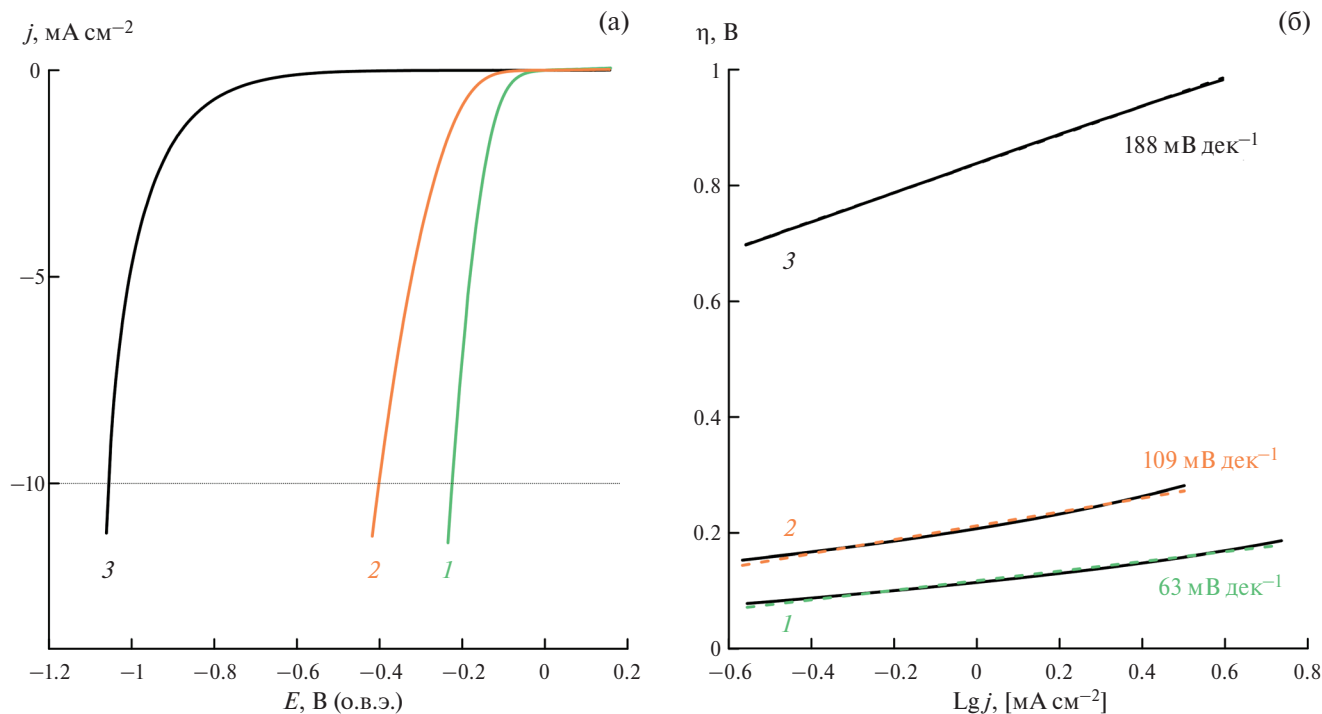


Рис. 4. Вольт-амперные кривые для CoP/ЭРЧФ/N-МГС (1), CoP/ЭРЧФ (2), ЭРЧФ (3) измеренные в насыщенном Ag растворе 0.5 M H_2SO_4 при $v = 10\text{ мВ/с}$ (а); соответствующие зависимости Тафеля для CoP/ЭРЧФ/N-МГС (1), CoP/ЭРЧФ (2), ЭРЧФ (3) (б).

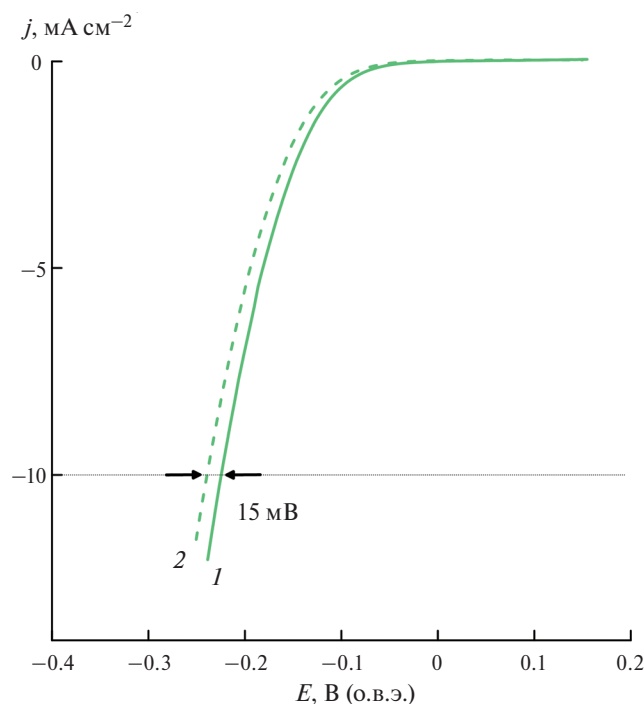


Рис. 5. Вольт-амперные кривые для нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС, зарегистрированные до (1) и после 500 циклов (2) сканирования потенциала.

по-видимому, увеличивает и электропроводность материала. В дополнение к этому допирование МГС атомами азота вызывает локальное повышение электронной плотности вблизи атомов допанта [32] и приводит к появлению активных центров РВВ, что в совокупности обуславливает высокую эффективность полученного катализатора в РВВ. Кроме того, предполагается, что комбинация графеновых и фосфореновых структур препятствует агрегации наночастиц CoP, что приводит к увеличению ЭХАП катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен простой и эффективный метод получения нанокompозита, представляющего собой конгломерат допированных азотом графеновых и фосфореновых структур с латеральными размерами в несколько мкм и толщиной 2–7 нм, причем поверхность последних покрыта наноразмерными (2–5 нм) частицами фосфида кобальта CoP. Установлено, что наличие графеновых структур в композите не только улучшает его ресурсные характеристики, но также приводит к повышению активности полученного катализатора в РВВ. Электродные материалы на основе нанокompозита обладают приемлемой долговременной стабильностью и высокой каталитической активностью в реакции выделения водорода в кислой среде, которая характеризуется малым

перенапряжением (~220 мВ при плотности тока 10 mA cm^{-2}) и наклоном Тафеля ~63 мВ дек⁻¹. Результаты работы могут способствовать дальнейшей разработке и усовершенствованию электрокатализаторов РВВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и 075-00355-21-00 (ИПТМ РАН) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке ФГБУН ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huangfu, Z., Hu, H., Xie, N., Zhu, Y.-Q., Chen, H., and Wang, Y., The Heterogeneous Influence of Economic Growth on Environmental Pollution: Evidence from Municipal Data of China, *Pet. Sci.*, 2020, vol. 17, p. 1180. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00459-5>
- Tian, L., Li, Z., Wang, P., Zhai, X., Wang, X., and Li, T., Carbon Quantum Dots for Advanced Electrocatalysis, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 55, p. 279. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.057>
- Do, M.N., Berezina, N.M., Bazanov, M.I., Gyseinov, S.S., Berezin, 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 Phthalocyanines*, 2016, vol. 20, p. 615. <https://doi.org/10.1142/S1088424616500437>
- Sazali, N., Emerging Technologies by Hydrogen: A Review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 18753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>
- Zou, X. and Zhang, Y., Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, p. 5148. <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>
- Popczun, E.J., McKone, J.R., Read, C.G., Biacchi, A.J., Wiltrout, A.M., Lewis, N.S., and Schaak, R.E., Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 9267. <https://doi.org/10.1021/ja403440e>
- Li, Y., Sun, Y., Qin, Y., Zhang, W., Wang, L., Luo, M., Yang, H., and Guo, S., Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 1903120. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>
- Ruqia, B. and Choi, S., Catalytic Surface Specificity on Pt and Pt–Ni(OH)₂ Electrodes for the Hydrogen Evo-

- lution Reaction in Alkaline Electrolytes and Their Nanoscaled Electrocatalysts, *ChemSusChem*, 2018, vol. 11, p. 2643.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201800781>
9. Liao, F., Jiang, B., Shen, W., Chen, Y., Li, Y., Shen, Y., Yin, K., and Shao, M., Ir-Au Bimetallic Nanoparticle Modified Silicon Nanowires with Ultralow Content of Ir for Hydrogen Evolution Reaction, *ChemCatChem*, 2019, vol. 11, p. 2126.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201900241>
 10. Ma, F., Xu, C., Lyu, F., Song, B., Sun, S., Li, Y.Y., Lu, J., and Zhen, L., Construction of FeP Hollow Nanoparticles Densely Encapsulated in Carbon Nanosheet Frameworks for Efficient and Durable Electrocatalytic Hydrogen Production, *Adv. Sci.*, 2019, vol. 6, p. 1801490.
<https://doi.org/10.1002/adv.201801490>
 11. Kakati, N., Maiti, J., Lee, S.H., Jee, S.H., Viswanathan, B., and Yoon, Y.S., Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt–Ru? *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 12397.
<https://doi.org/10.1021/cr400389f>
 12. Antolini, E., Palladium in Fuel Cell Catalysis, *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, p. 915.
<https://doi.org/10.1039/b820837a>
 13. Faber, M.S. and Jin, S., Earth-Abundant Inorganic Electrocatalysts and Their Nanostructures for Energy Conversion Applications, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 3519.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01760A>
 14. Zeng, M. and Li, Y., Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 14942.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
 15. Liu, Q., Tian, J., Cui, W., Jiang, P., Cheng, N., Asiri, A.M., and Sun, X., Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 6710.
<https://doi.org/10.1002/anie.201404161>
 16. Yu, S.H. and Chua, D.H.C., Toward High-Performance and Low-Cost Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts: Nanostructuring Cobalt Phosphide (CoP) Particles on Carbon Fiber Paper, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 14777.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02755>
 17. Yan, L., Cao, L., Dai, P., Gu, X., Liu, D., Li, L., Wang, Y., and Zhao, X., Metal-Organic Frameworks Derived Nanotube of Nickel-Cobalt Bimetal Phosphides as Highly Efficient Electrocatalysts for Overall Water Splitting, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, vol. 27, p. 1703455.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703455>
 18. Yu, D., Ilango, P.R., Han, S., Ye, M., Hu, Y., Li, L., and Peng, S., Metal-Organic Framework Derived Co@NC/CNT Hybrid as a Multifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 32054.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.149>
 19. Lu, M., Li, L., Chen, D., Li, J., Klyui, N.I., and Han, W., MOF-Derived Nitrogen-Doped CoO@CoP Arrays as Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Overall Water Splitting, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 330, p. 135210.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135210>
 20. Sun, T., Dong, J., Huang, Y., Ran, W., Chen, J., and Xu, L., Highly Active and Stable Electrocatalyst of Ni₂P Nanoparticles Supported on 3D Ordered Macro-/Mesoporous Co–N-Doped Carbon for Acidic Hydrogen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 12751.
<https://doi.org/10.1039/C8TA03672A>
 21. Yang, S., Zhang, K., Ricciardulli, A.G., Zhang, P., Liao, Z., Lohe, M.R., Zschech, E., Blom, P.W.M., Pisula, W., Müllen, K., and Feng, X., A Rational Delamination Strategy towards Defect-Free, High-Mobility, Few-Layered Black Phosphorus Flakes, *Angew. Chem.*, 2018, vol. 130, p. 4767.
<https://doi.org/10.1002/ange.201801265>
 22. Cheng, J., Gao, L., Li, T., Mei, S., Wang, C., Wen, B., Huang, W., Li, C., Zheng, G., Wang, H., and Zhang, H., Two-dimensional black phosphorus nanomaterials: emerging advances in electrochemical energy storage science, *Nano-Micro Lett.*, 2020, vol. 12, p. 1.
<https://doi.org/10.1007/s40820-020-00510-5>
 23. Baboukani, A.R., Khakpour, I., Drozd, V., and Wang, C., Liquid-Based Exfoliation of Black Phosphorus into Phosphorene and Its Application for Energy Storage Devices, *Small Struct.*, 2021, vol. 2, p. 2000148.
<https://doi.org/10.1002/sstr.202000148>
 24. Liu, H., Hu, K., Yan, D., Chen, R., Zou, Y., Liu, H., and Wang, S., Recent advances on black phosphorus for energy storage, catalysis, and sensor applications, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, p. 1800295.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800295>
 25. Mei, J., Liao, T., and Sun, Z., Opportunities and Challenges of Black Phosphorus for Electrocatalysis and Rechargeable Batteries, *Adv. Sustain. Syst.*, 2022, vol. 6, p. 2200301.
<https://doi.org/10.1002/adsu.202200301>
 26. Gao, W., Zhou, Y., Wu, X., Shen, Q., Ye, J., and Zou, Z., State-of-the-Art Progress in Diverse Black Phosphorus-Based Structures: Basic Properties, Synthesis, Stability, Photo- and Electrocatalysis-Driven Energy Conversion, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, p. 2005197.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202005197>
 27. Konev, D.V., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A. G., Effect of graphene surface functionalization on the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 472.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.021>
 28. Yuan, Z., Li, J., Yang, M., Fang, Z., Jian, J., Yu, D., Chen, X., and Dai, L., Ultrathin Black Phosphorus-on-Nitrogen Doped Graphene for Efficient Overall Water Splitting: Dual Modulation Roles of Directional Interfacial Charge Transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, p. 4972.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00154>

29. Kochergin, V.K., Komarova, N.S., Kotkin, A.S., Manzhos, R.A., Vasiliev, V.P., and Krivenko, A.G., Plasma Electrochemical Synthesis of Graphene-Phosphorene Composite and Its Catalytic Activity towards Hydrogen Evolution Reaction, *C*, 2022, vol. 8, p. 79.
<https://doi.org/10.3390/c8040079>
30. 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, p. 535.
<https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1607750>
31. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Malkov, G.V., Tarasov, A.E., and Piven, N.P., Plasma electrochemical synthesis of few-layer graphene structures for modification of epoxy binder, *High Energ. Chem.*, 2019, vol. 53, p. 254.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919030111>
32. 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, *Mendelev Commun.*, 2022, vol. 32, p. 492.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.020>
33. Wang, J., Liu, D., Huang, H., Yang, N., Yu, B., Wen, M., Wang, X., Chu, P.K., and Yu, X.-F., In-Plane Black Phosphorus/Dicobalt Phosphide Heterostructure for Efficient Electrocatalysis, *Angew. Chem.*, 2018, vol. 130, p. 2630.
<https://doi.org/10.1002/ange.201710859>
34. Ha, D.-H., Moreau, L.M., Bealing, C.R., Zhang, H., Hennig, R.G., and Robinson, R.D., The Structural Evolution and Diffusion during the Chemical Transformation from Cobalt to Cobalt Phosphide Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 11498.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10337g>
35. Liu, T., Yan, X., Xi, P., Chen, J., Qin, D., Shan, D., Devaramani, S., and Lu, X., Nickel-Cobalt Phosphide Nanowires Supported on Ni Foam as a Highly Efficient Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 14124.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.116>
36. 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>
37. Pan, Y., Liu, Y., Zhao, J., Yang, K., Liang, J., Liu, D., Hu, W., Liu, D., Liu, Y., and Liu, C., Monodispersed Nickel Phosphide Nanocrystals with Different Phases: Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Properties for Hydrogen Evolution, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1656.
<https://doi.org/10.1039/C4TA04867A>
38. Huang, Z., Chen, Z., Chen, Z., Lv, C., Meng, H., and Zhang, C., Ni_{12}P_5 Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation via Electrolysis and Photoelectrolysis, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 8121.
<https://doi.org/10.1021/nn5022204>
39. Grosvenor, A.P., Wik, S.D., Cavell, R.G., and Mar, A., Examination of the Bonding in Binary Transition-Metal Monophosphides MP (M = Cr, Mn, Fe, Co) by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, p. 8988.
<https://doi.org/10.1021/ic051004d>
40. Li, X., Ma, J., Luo, J., Cheng, S., Gong, H., Liu, J., Xu, C., Zhao, Z., Sun, Y., Song, W., Li, K., and Li, Z., Porous N, P Co-Doped Carbon-Coated Ultrafine Co_2P Nanoparticles Derived from DNA: An Electrocatalyst for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 393, p. 139051.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139051>
41. Briggs, D. and Seah, M.P., *Practical Surface Analysis: By Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 1990. 674 p.
42. Lv, X., Ren, J., Wang, Y., Liu, Y., and Yuan, Z.Y., Well-defined phase-controlled cobalt phosphide nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped graphitized carbon shell with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction at all-pH, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, p. 8993.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01263>
43. Zhang, X.Y., Guo, B.Y., Chen, Q.W., Dong, B., Zhang, J.Q., Qin, J.F., Xie, J.Y., Yang, M., Wang, L., Chai, Y.M., and Liu, C.G., Ultrafine and highly-dispersed bimetal $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}$ encapsulated by hollow N-doped carbon nanospheres for efficient hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 14908.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.108>
44. Chen, T., Ye, B., Dai, H., Qin, S., Zhang, Y., and Yang, Q., Ni-doped $\text{CoP}/\text{Co}_2\text{P}$ nanospheres as highly efficient and stable hydrogen evolution catalysts in acidic and alkaline mediums, *J. Solid State Chem.*, 2021, vol. 301, p. 122299.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122299>
45. Yang, S., Chen, L., Wei, W., Lv, X., and Xie, J., CoP nanoparticles encapsulated in three-dimensional N-doped porous carbon for efficient hydrogen evolution reaction in a broad pH range, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 476, p. 749.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.131>
46. Liao, L., Zhu, J., Bian, X., Zhu, L., Scanlon, M.D., Girault, H. H., and Liu, B., MoS_2 formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, p. 5326.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201300318>

УДК 544.355:5446:667.287.5

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИД-ИОНОВ

© 2024 г. М. А. Кованова^{a, *}, П. Д. Дербенева^a, А. С. Постнов^a,
Т. В. Тихомирова^a, А. С. Вашурин^a, О. И. Койфман^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое и электрокаталитическое поведение золотых электродов, модифицированных тетра-4-сульфопталоцианинатами никеля(II) (NiPc) и меди(II) (CuPc), в водно-щелочном растворе. Дана сравнительная оценка электрокаталитической активности исследованных металлофталоцианинатов в реакции окисления гидроксид-ионов с образованием молекулярного кислорода, проведено сопоставление с данными литературы.

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

DOI: 10.31857/S0424857024060036, EDN: PVDHSD

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

© 2024 M. A. Kovanova^{a, *}, P. D. Derbeneva^a, A. S. Postnov^a, T. V. Tikhomirova^a,
A. S. Vashurin^a, and O. I. Koifman^a

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

In this work, the electrochemical and electrocatalytic behavior of gold electrodes modified with nickel(II) (NiPc) and copper(II) (CuPc) tetra-4-sulfophthalocyaninates in an aqueous alkaline solution was studied using cyclic voltammetry. A comparative assessment of the electrocatalytic activity of the studied metal phthalocyaninates in the oxidation reaction of hydroxide ions with the formation of molecular oxygen is given, and a comparison is made with literature data.

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

ВВЕДЕНИЕ

Разработка простых экспрессных и в то же время чувствительных и селективных способов определения широкого круга биологически активных соединений различной природы и происхождения — задача, которая была, есть и будет актуальной еще долгое время. В этой связи большой интерес представляют электрохимические

методы, использующие разнообразные химически модифицированные электроды (ХМЭ). В настоящее время в литературе представлен ряд различных модификаторов [1], что затрудняет выбор оптимальных, а также организацию их специализированного производства в промышленных масштабах. Особое место в группе таких веществ занимают координационные соединения

с тетрапиррольными лигандами, в частности фталоцианины (**Pcs**) и их металлокомплексы (**MPcs**) с *d*-элементами [2–7].

В литературе отмечается существенное влияние структурных факторов на свойства Pcs [8, 9]. Так, введение подходящих функциональных заместителей в периферические или непериферические положения данных соединений дает возможность управлять их растворимостью в водных и органических средах, что немаловажно при создании новых функциональных материалов [10].

Известно, что фталоцианинаты металлов переменной валентности проявляют в щелочных средах наибольшую термостойкость и стабильность, а также высокую каталитическую активность в ряде окислительно-восстановительных процессов (таких, как окисление сернистых соединений, разложение пероксида водорода и др.) [11–17]. В работе [16] на примере ряда периферически замещенных фталоцианинатов кобальта(II) с последовательно меняющимися сульфированными фрагментами было показано, что природа заместителя во фталоцианиновом макрокольце существенно не влияет на способность металлокомплексов к электроосаждению на золотых поверхностях.

Таким образом, данная работа представляет собой развитие ранее начатых нами исследований и посвящена установлению закономерности влияния природы центрального иона металла на электрохимические и электрокаталитические свойства тетрасульфозамещенных фталоцианинатов *d*-металлов, а именно, никеля(II) и меди(II) (рис. 1), осажденных на поверхности золотого электрода в водно-щелочном растворе.

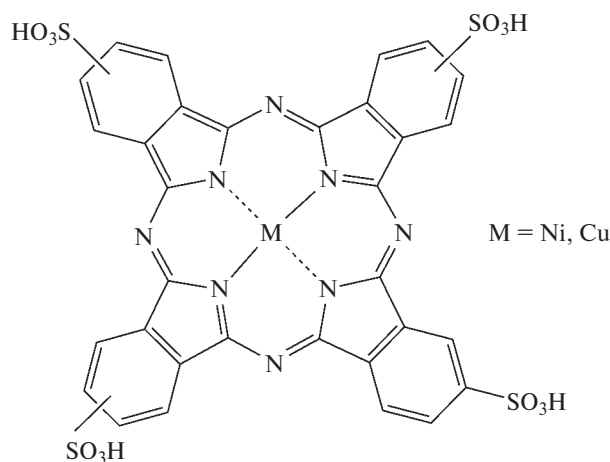


Рис. 1. Структурные формулы тетра–4-сульффталоцианинатов никеля(II) и меди(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлокомплексы тетрасульффталоцианина синтезировали и очищали по известным методикам [18, 19]. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали по данным ЭСП (спектрофотометр UNICO 2800) и ^1H ЯМР (Bruker Avance 500). Тетрабутиламмония перхлорат (**ТВАР**, “ос.ч.” 99%, Sigma-Aldrich) — коммерчески доступный реактив, осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды.

Электрохимические исследования выполнены методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) в водном растворе едкого натра квалификации “х.ч.”. В качестве рабочего электрода использовали золотой дисковый электрод с площадью рабочей поверхности 2.58 мм^2 . Циклические вольтамперограммы (**ЦВА-кривые**) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме при использовании потенциостата “Экотест ВА” (Россия). Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ буферном растворе при pH 12 с использованием 0.1 М ТВАР в качестве фонового электролита при скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с. Электродом сравнения служила система Ag/AgCl в 3.5 М KCl. Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Измерения осуществлялись в термостатируемой ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) электрохимической ячейке в атмосфере инертного газа (аргон, ГОСТ 10157-79, 99.999%). Между измерениями или непосредственно перед регистрацией ЦВА раствор активно перемешивался посредством магнитной мешалки в атмосфере постоянного тока инертного газа.

Модификация золотого электрода проводилась в соответствии с методикой, предложенной в работе [17]. Для этого записывались 100 последовательных циклических вольтамперометрических сканов в растворах MPcs в интервале потенциального окна от -1.2 до $+0.6$ В. Объем рабочих растворов был равен 5 мл, а концентрация субстрата составляла 5×10^{-3} М. Проверка каталитической активности ХМЭ проводилась в буферных растворах, содержащих 0.01 М NaOH и не содержащих MPcs.

Для исследования морфологии поверхности электродов использовали сканирующий электронный микроскоп (**СЭМ**) VEGA 3 SBH TESCAN (Чехия). Исследование морфологии

образцов проводились с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены усредненные циклические вольт-амперные кривые немодифицированного золотого электрода, а также электродов, модифицированных NiPc и CuPc в буферном растворе с pH 12. Наличие хорошо выраженной волны окисления при +0.5 В можно объяснить окислением поверхности золота, а и пик восстановления в области +0.2 В — восстановлением образующихся при этом оксидов золота и регенерацией исходной поверхности электрода. Уменьшение сигнала восстановления при переходе от исходного к модифицированному электроду свидетельствует об адсорбции металлокомплекса на поверхности токопроводящего материала [20]. Другим подтверждением модификации торцевой поверхности рабочего электрода являются данные СЭМ, демонстрирующие явные различия в морфологии поверхности золота до и после его модификации (рис. 3). Сравнение изображений на микрофотографиях показывает, что на снимке поверхности электрода, модифицированного NiPc, проявляются контрастные участки с обра-



Рис. 2. ЦВА-кривые, записанные на немодифицированном золотом электроде (кривая 1) и на электродах, модифицированных CuPc (2) и NiPc (3) в $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ буферном растворе при pH 12 (25°C, фоновый электролит — 0.1 М ТВАР), содержащем 0.01 М NaOH (25°C) при скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с.

зованием трехмерных включений (рис. 4). При модификации золотого электрода CuPc подобной картины не наблюдалось.

Интерпретация катодного пика восстановления кислорода при потенциале -0.2 В и сигнала окисления гидроксид-ионов в области потенциалов от +0.7 до +1.2 В относительно электрода сравнения основывается на сопоставлении результатов, полученных в ходе настоящей работы, с имеющимися в литературе данными по

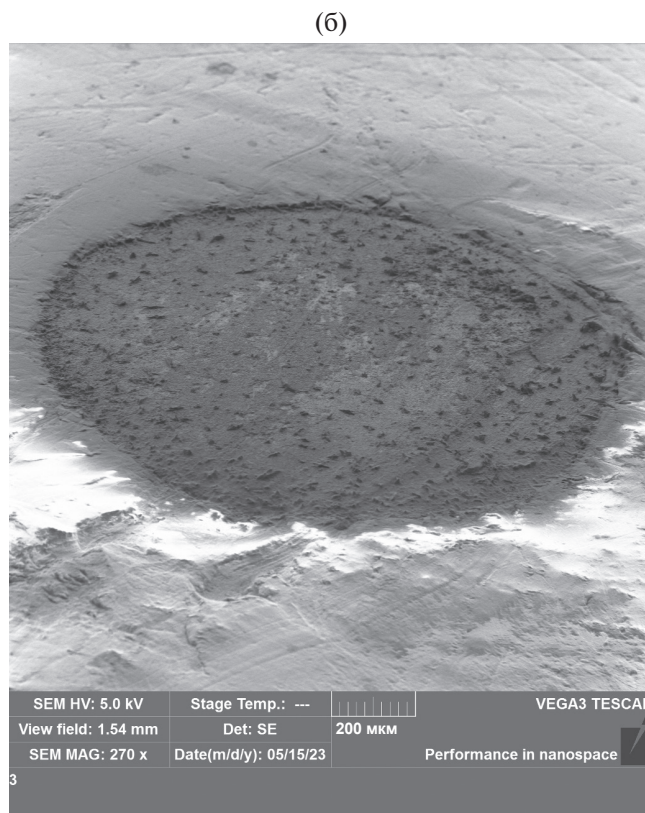
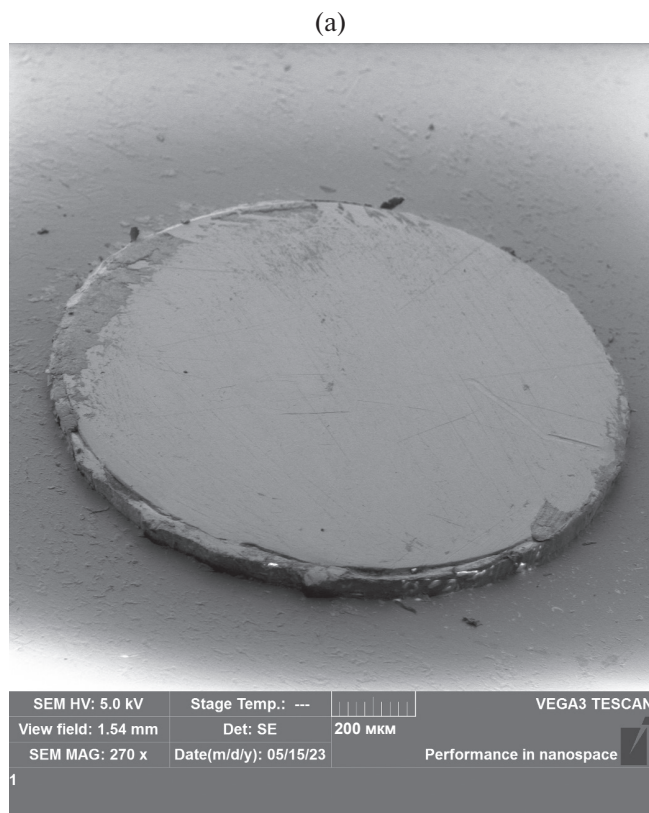


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей немодифицированного (а) и модифицированного NiPc (б) золотых электродов.

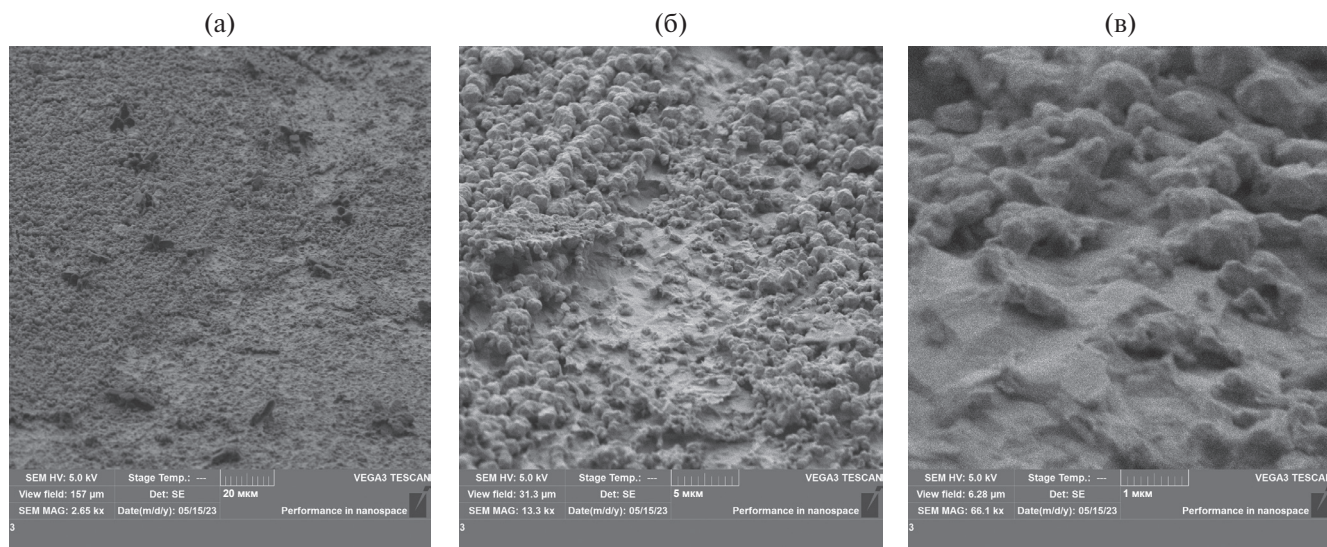
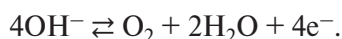


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности модифицированного NiPc золотого электрода, сделанные при различном увеличении: (а) 20 мкм; (б) 5 мкм; (в) 1 мкм.

аналогичным системам [17]. Учитывая постоянное насыщение буферного раствора аргоном (до и во время эксперимента), можно предположить, что образование кислорода происходит непосредственно в процессе электрохимического сканирования. Эту окислительно-восстановительную реакцию можно объяснить как электрокаталитическое окисление гидроксид-иона с образованием молекулярного кислорода [17]:



Как видно из рис. 2, на немодифицированном золотом электроде (1), а также на электроде, модифицированном CuPc (2), OH^- -ионы электрокаталитически не окисляются в представленном диапазоне потенциалов. Электрокатализ на элек-

троде, модифицированном NiPc, проявляется в многократном увеличении тока в данной области потенциалов (кривая 3 на рис. 2). При потенциале +1.2 В относительно электрода сравнения наблюдается увеличение тока, представляющее собой предел диапазона потенциалов.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов с имеющимися в литературе данными [17] по плотностям токов окисления OH^- -ионов на золотых электродах, модифицированных тетрасульфопфталоцианинатами *d*-металлов по близкой методике и в подобных по составу растворах (с учетом различия скоростей сканирования), позволило составить ряд изменения каталитической активности ХМЭ в отношении окисления гидроксид-иона:



Из литературы [21, 22] известно, что для большинства растворимых замещенных фталоцианинатов *d*-металлов все предполагаемые механизмы каталитического действия связаны с обратимым присоединением лигандов к центральному атому металла. Мнения разных авторов расходятся лишь относительно последовательности присоединения субстрата и окислителя и механизмов активации лимитирующей стадии. Несмотря на то что металлокомплексы фталоцианинов с ионами меди, никеля, железа, кобальта и некоторыми другими чрезвычайно устойчивы за счет образования ковалентных связей $\text{M}-\text{N}$ [23], природа центрального иона металла оказывает существенное влияние на электрокаталитические свойства модифицированного электрода.

Различия в каталитической активности фталоцианинатов *d*-металлов в реакции окисления OH^- -ионов можно объяснить, основываясь на электронном строении центрального иона. Ожидается, что в работе [17] именно фталоцианинаты кобальта являются наиболее активными (в изученном авторами ряду) из-за большего частично некомпенсированного заряда на центральном катионе. Несмотря на то что у иона меди(II) по сравнению с ионом никеля(II) на разрыхляющих e_g -орбиталях на один электрон больше, устойчивость комплексов Cu^{2+} больше, чем комплексов Ni^{2+} . Данная аномалия является следствием стабилизирующего влияния эффекта Яна–Теллера, который приводит к упрочнению связи меди с макроциклическим лигандом, расположенным

в экваториальной плоскости. Соответственно лиганды, находящиеся в аксиальных позициях, либо будут связываться с металлом слабее, либо, как в случае OH^- -иона, не будут связываться вовсе.

Можно полагать, что сильное различие каталитических свойств МРс связано с различиями в энергии высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО): энергия ВЗМО во фталоцианинах, содержащих ионы переходных металлов, уменьшается почти линейно с увеличением числа d -электронов в металле-комплексобразователе [24]. Отсутствие каталитической активности электрода, модифицированного CuPc, может быть обусловлена тем, что энергия ВЗМО для меди, вероятно, слишком мала для взаимодействия между ионом металла и кислородом [17].

Установленный ряд каталитической активности химически модифицированных электродов демонстрирует нелинейную зависимость по отношению к параметрам агрегации, т. е. наблюдается отсутствие строгого уменьшения каталитической активности макроцикла при увеличении ассоциации комплекса в растворе [25, 26].

Зависимость тока пика окисления 0.01 М NaOH от скорости развертки потенциала (рис. 5а) позволяет характеризовать кинетику электрохимического процесса [27]. В общем случае эта зависимость выражается:

$$I_p = a v^b,$$

где I_p — ток пика (А), v — скорость развертки потенциала (В/с), a и b — коэффициенты.

Значение коэффициента b в данном случае определяет характер процесса как диффузионный ($b = 0.5$) или контролируемый поверхностной реакцией ($b = 1$) [17, 27–29]. Для нахождения величины коэффициента b можно использовать нахождение коэффициента наклона в билигарифмической зависимости $\lg I_p - \lg v$ [17, 27–29]. На рис. 5б представлены зависимости $\lg I_p - \lg v$ для NiPc. Установлено, что для данного металлокомплекса значение коэффициента b близко к 0.5, что указывает преимущественно на диффузионный контроль токов. Другим подтверждением служит линейность зависимости $I_p - v^{0.5}$, представленной на рис. 5в. Смещение потенциала

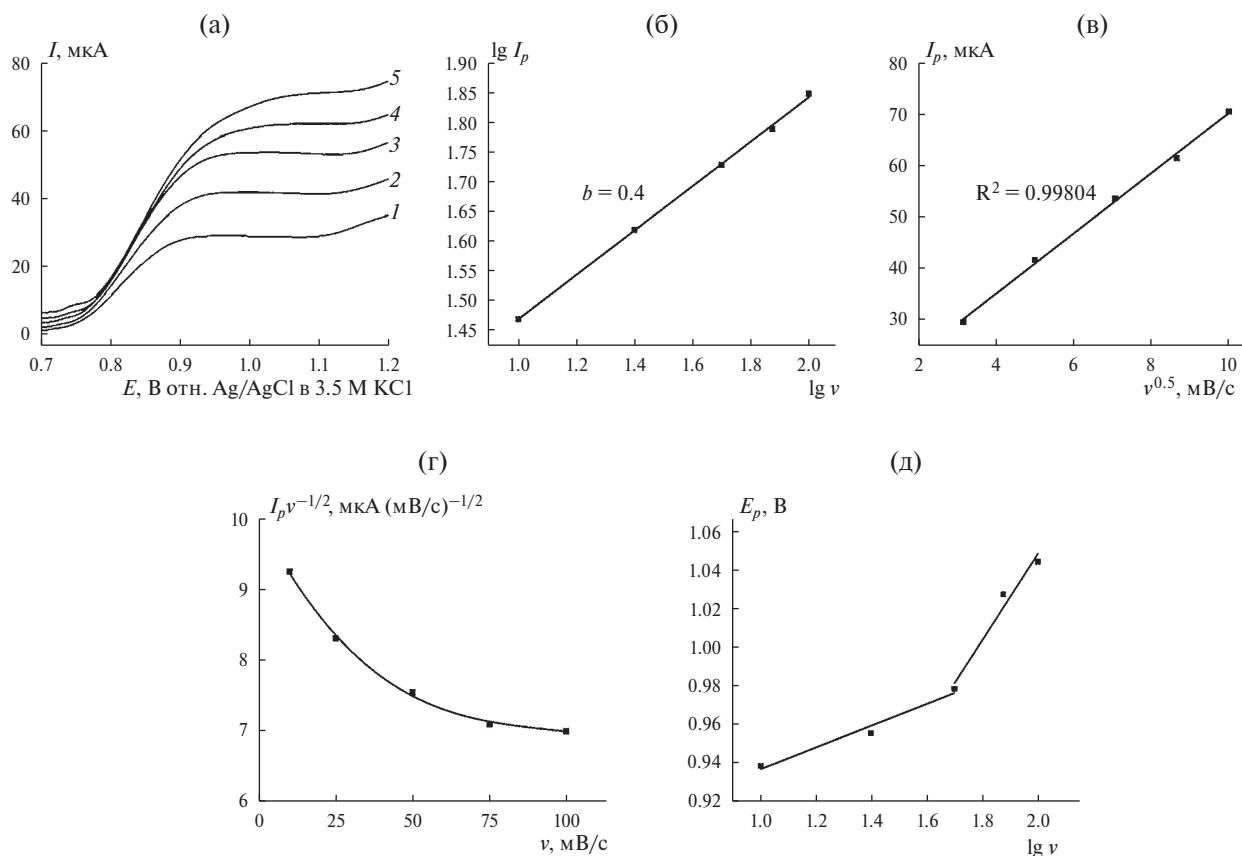


Рис. 5. (а) Анодные ветви вольтамперограммы окисления гидроксид-иона на золотом электроде, модифицированном NiPc в $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ буферном растворе при pH 12 (25.0°C, фоновый электролит — 0.1 М ТВАР) при различных скоростях сканирования: 10 мВ/с (1), 25 мВ/с (2), 50 мВ/с (3), 75 мВ/с (4), 100 мВ/с (5). (б) Зависимость $\lg I_p - \lg v$ для анодных токов NiPc. (в) Зависимость $I_p - v^{0.5}$ для анодных токов NiPc. (г) Соотношение между $I_p v^{-1/2}$ и v . (д) Соотношение между E_p и $\lg v$.

окисления в положительную область при увеличении скорости сканирования потенциала (рис. 5а) также подтверждает кинетическое ограничение протекания реакции. Как видно из рис. 5г, величина отношения тока пика к квадратному корню скорости развертки потенциала заметно убывает при увеличении скорости сканирования, что характерно для каталитического механизма [17, 30]. Другой диагностический критерий для подтверждения данного механизма предложен на рис. 5д: изменение потенциала пика (E_p) со скоростью сканирования дает две линейные области, предполагающие участие химических реакций в сочетании с электрохимическими стадиями [17, 30].

Таким образом, проведенные ранее, а также настоящие исследования электрокаталитической активности тетрапиррольных макрогетероциклических соединений позволяют сделать заключение о существенном влиянии центрального иона на процесс окисления гидроксид-иона. Новые сведения о влиянии строения фталоцианинов и их комплексов на электрокаталитическую активность способствуют созданию теоретических представлений для прогнозирования редокс- и каталитических свойств новых синтетических соединений фталоцианиновой структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников, Г.К., Лабуда, Я. Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе. *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 8. С. 1491. [Budnikov, G.K. and Labuda, J., Chemically modified electrodes as amperometric sensors in electroanalysis, *Russ. Chem. Rev.*, 1992, vol. 61, no. 8, p. 816.] <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n08ABEH001000>
2. Choi, J., Wagner, P., Gambhir, S., Jalili, R., MacFarlane, D.R., Wallace, G.G., and Officer, D.L., Steric modification of a cobalt phthalocyanine/graphene catalyst to give enhanced and stable electrochemical CO₂ reduction to CO, *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4, no. 3, p. 666. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02355>
3. Demir, E., Silah, H., and Uslu, B., Phthalocyanine modified electrodes in electrochemical analysis, *Critical Rev. in Analyt. Chem.*, 2022, vol. 52, no. 2, p. 425. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1806702>
4. Koyun, O., Gorduk, S., Gencten, M., and Sahin, Y., A novel copper (II) phthalocyanine-modified multiwalled carbon nanotube-based electrode for sensitive electrochemical detection of bisphenol A, *New J. Chemistry*, 2019, vol. 43, no. 1, p. 85. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03721C>
5. Akyüz, D. and Koca, A., An electrochemical sensor for the detection of pesticides based on the hybrid of manganese phthalocyanine and polyaniline, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 283, p. 848. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.155>
6. Bounegru, A. V. and Apetrei, C., Development of a novel electrochemical biosensor based on carbon nanofibers—cobalt phthalocyanine—laccase for the detection of p-coumaric acid in phytoproducts, *Int. J. Molecular Sci.*, 2021, vol. 22, no. 17, p. 9302.
7. Dorovskikh, S.I., Klyamer, D.D., Fedorenko, A.D., Morozova, N.B., and Basova, T.V., Electrochemical Sensor Based on Iron (II) Phthalocyanine and Gold Nanoparticles for Nitrite Detection in Meat Products, *Sensors*, 2022, vol. 22, no. 15, p. 5780. <https://doi.org/10.3390/s22155780>
8. Kondratenko, N.V., Nemykin, V.N., Lukyanets, E.A., Kostromina, N.A., Volkovan, S.V., and Yagupolskii, L.M., The synthesis and properties of some polyfluoroalkoxy substituted phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1997, vol. 1, no. 4, p. 341. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199710\)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199710)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K)
9. Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T., and Kobayashi, N., Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 2, p. 765. <https://doi.org/10.1021/ja411016f>
10. Койфман, О.И., Агеева, Т.А. Общие подходы к синтезу тетрапиррольных макрогетероциклических соединений — перспективных материалов для фотовольтаических устройств. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2014. Т. 56. № 1. С. 89. [Koifman, O.I. and Ageeva, T.A., Common approaches to the synthesis of tetrapyrrole macroheterocyclic compounds: promising materials for photovoltaic devices, *Polymer Science. Series C*, 2014, vol. 56, no. 1, p. 84.] <https://doi.org/10.1134/S1811238214010056>
11. Вашурин, А.С., Кузьмин, И.А., Литова, Н.А., Петров, О.А., Пуховская, С.Г., Голубчиков, О.А. Каталитические свойства кобальтовых комплексов производных тетрапиразинопорфирина и фталоцианина. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1904. [Vashurin, A.S., Kuzmin, I.A., Litova, N.A., Petrov, O.A., Pukhovskaya, S.G., and Golubchikov, O.A., Catalytic properties of cobalt complexes with tetrapyrazino porphyrine and phthalocyanine

- derivatives, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, no. 12, p. 2064.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024414120395>
12. Vashurin, A., Maizlish, V., Pukhovskaya, S., Voronina, A., Kuzmin, I., Futerman, N., Golubchikov, O., and Koifman, O., Novel aqueous soluble cobalt (II) phthalocyanines of tetracarboxyl-substituted: Synthesis and catalytic activity on oxidation of sodium diethyldithiocarbamate, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2015, vol. 19, no. 4, p. 573.
<https://doi.org/10.1142/S1088424614501028>
 13. Петров, А.В., Базанов, М.И., Юрина, Е.С. Электрохимические и электрокаталитические свойства металлополимерных и макрогетероциклических комплексов с кобальтом. *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10. № 3. С. 141. [Petrov, A.V., Bazanov, M.I., and Yurina, E.S., Electrochemical and electrocatalytic properties of metal-polymer and macroheterocyclic complexes with cobalt, *Elektrohimicheskaja energetika* (in Russian), 2010, vol. 10, no. 3, p. 141.]
 14. Ndebele, N., Sen, P., and Nyokong, T., Electrocatalytic activity of Schiff base containing copper phthalocyanines towards the detection of catechol: Effect of heteroatoms and asymmetry, *Polyhedron*, 2021, vol. 210, p. 115518.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115518>
 15. Vashurin, A., Kuzmin, I., Razumov, M., Golubchikov, O., and Koifman, O., Catalytically Active Systems of Cobalt Complexes with Water-Soluble Phthalocyanines, *Macroheterocycles*, 2018, vol. 11, no. 1, p. 11.
<https://doi.org/10.6060/mhc180168v>
 16. Kovanova, M.A., Derbeneva, P.D., Postnov, A.S., Tikhomirova, T.V., and Vashurin, A.S., Electrochemical Deposition of Aggregated Cobalt Sulfophthalocyanines at Gold Surfaces in Alkaline Solutions, *Macroheterocycles*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 34.
<https://doi.org/10.6060/mhc224233k>
 17. De Wael, K. and Adriaens, A., Comparison between the electrocatalytic properties of different metal ion phthalocyanines and porphyrins towards the oxidation of hydroxide, *Talanta*, 2008, vol. 74, p. 1562.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.034>
 18. Kulinich, V.P., Shaposhnikov, G.P., and Badaukaite, R.A., Sulfonaphthyloxysubstituted phthalonitriles and phthalocyanines on their basis, *Macroheterocycles*, 2010, vol. 3, p. 23.
<https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.23>
 19. Kulinich, V.P., Shaposhnikov, G.P., Gorelov, V.N., and Chernyaeva, E.A., Synthesis and properties of metal phthalocyanines based on disulfophthalic acid, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, p. 1331.
<https://doi.org/10.1134/S1070363206080317>
 20. Peeters, K., De Wael, K., Bogaert, D., and Adriaens, A., The electrochemical detection of 4-chlorophenol at gold electrodes modified with different phthalocyanines, *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, vol. 128, no. 2, p. 494.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.039>
 21. Ciardelli, F., Tsuchida, E., and Wöhrle, D., *Macromolecule-Metal Complexes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Eds.: Ciardelli, F., Tsuchida, E., Wöhrle, D., 1996, p. 318.
 22. Zagal, J.H., Griveau, S., Silva, J.F., Nyokong, T., and Bedioui, F., Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, no. 23–24, p. 2755.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.001>
 23. Leznoff, C.C., *Phthalocyanines, properties and application*. New York: VCH, Eds.: Leznoff, C. C., Lever, A.B.P., 1996, vol. 4, 536 p.
 24. Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licocchia, S., Ramaswamy, B.S., and Magnell, K., Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, no. 23, p. 6800.
 25. Voronina, A.A., Filippova, A.A., Znoiko, S.A., Vashurin, A.S., and Maizlish, V.E., Effect of the solvation properties of the solvent on the formation of associated structures of water-soluble Co(II) phthalocyanines, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 11, p. 1407.
 26. Vashurin, A.S., Non-covalent associates of metal phthalocyanines: the role of axial ligand and catalytic activity, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, no. 9, p. 2220.
 27. De Wael K., Westbroek P., and Temmerman E., Study of the deposition of a cobalt(II)tetrasulfophthalocyanine layer at gold surfaces in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, no. 2, p. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.021>
 28. Kumar, A., Gonçalves, J.M., Furtado, V.L., Araki, K., Angnes, L., Bouvet, M., Bertotti, M., and Meunier-prest, R., Mass transport in nanoporous gold and correlation with surface pores for EC1 mechanism: case of ascorbic acid, *ChemElectroChem*, 2021, vol. 8, no. 11, p. 2129.
<https://doi.org/10.1002/celec.202100440>
 29. Pamuk, D., Taşdemir, İ.H., Ece, A., Canel, E., and Kılıç, E., Redox pathways of aliskiren based on experimental and computational approach and its voltammetric determination, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2013, vol. 24, no. 8, p. 1276.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130162>
 30. Caro, C.A., Bedioui, F., and Zagal, J.H., Electrocatalytic oxidation of nitrite on a vitreous carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, no. 9, p. 1489.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00875-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00875-1)

УДК 541.13

ПОЛИЩЕЛОЧНОЙ ЭФФЕКТ В СТЕКЛАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ МИКРОНЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ СТЕКЛА

© 2024 г. А. Ю. Добош^{a, *}, И. А. Соколов^{b, c}, Н. Н. Химич^a

^aВМА им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

^bИнститут химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

^cСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: alex_dbsh@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

На примере силикатных стекол составов $(33.3-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ с чисто катионной проводимостью и халькогенидных стекол разрезов $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, рассмотрена возможность описания проявления полищелочного эффекта в биметаллических стеклах в рамках модели микронеоднородного строения стекла при помощи аддитивных схем, использующих концентрационные зависимости электропроводности монометаллических стекол с содержанием одновалентных металлов, равным их содержанию в смешанном стекле. Показано удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных. При этом в щелочных силикатных стеклах нелинейное изменение параметров электропроводности связано с миграцией двух щелочных катионов и последовательной заменой проводимости с преимущественным участием одного иона другим. В исследованных халькогенидных стеклах аналогичное изменение электрических параметров связана со сменой основного типа носителя тока при эквивалентном замещении в объеме стекла серебра на медь: смешанная, преимущественно ионная проводимость сменяется чисто электронной.

Ключевые слова: стекло, микронеоднородное строение стекла, электропроводность, полищелочной эффект, подвижность катионов

DOI: 10.31857/S0424857024060044, EDN: PUUPRQ

MIXED-ALKALI EFFECT IN GLASSES OF DIFFERENT CLASSES IN THE FRAMEWORK OF A MICROINHOMOGENEOUS-GLASS-STRUCTURE MODEL

© 2024 A. Yu. Dobosh^{a, *}, I. A. Sokolov^{b, c}, and N. N. Khimich^a

^aVMA named after S.M. Kirov, St. Petersburg, Russia

^bInstitute of Silicate Chemistry RAS, St. Petersburg, Russia

^cPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: alex_dbsh@mail.ru

By example of the silicate glasses with the compositions $(33.3-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ and $(33.3-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ with purely cationic conductance and chalcogenide glasses $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ and $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$ with mixed ionic-electronic conductance, consideration has been given to the describing of the mixed-alkali effect in bimetallic glasses in the framework of a microinhomogeneous-glass-structure model using additive schemes involving concentration dependences of conductivity of monometallic glasses with the monovalent metal content equal to that in the mixed glass. A satisfactory agreement between experimental and calculated data is demonstrated. Herein, in the alkaline silicate glasses the non-linear variation of the conductivity parameters is connected with the migration of two alkaline cations and sequential replacement of the conductance mainly involving an ion by that involving another ion. In the studied chalcogenide glasses, a similar varying of electrical parameters is connected with the replacement of

the majority current carrier upon the equivalent substituting of copper for silver in the glass bulk: the mixed, predominantly ionic conductance is replaced by purely electronic one.

Keywords: glass, microinhomogeneous glass structure, electrical conductivity, polyalkaline effect, cation mobility

ВВЕДЕНИЕ

Важной областью применения щелочных силикатных стекол являются различные устройства интегральной оптики. Это обусловлено высокими оптическими и механическими характеристиками этих стекол, возможностью плавного изменения всего набора физико-химических (в том числе и оптических) свойств с изменением состава, возможностью получения с использованием современных технологий изделий из стекла практически любой формы и т. д. В настоящее время существует целый ряд методов формирования градиентных оптических элементов в стеклах. В первую очередь это метод ионного обмена между поверхностью стекла и, например, соевым расплавом, термическая диффузия, ионная имплантация, а относительно недавно появились новые методы формирования оптических структур при помощи облучения поверхности стекла пучком электронов и лазерная запись таких структур, как на поверхности, так и в объеме стекла [1–3]. Результатом применения всех этих методов являются локальное изменение состава и структуры стекла, а также возникновение различного рода механических напряжений в нем, что приводит к изменениям всех физико-химических параметров в области воздействия, в том числе и показателя преломления.

Одним наиболее перспективным из перечисленных выше методов является лазерная запись 3D-оптических структур в объеме стекла с использованием фемтосекундного лазера небольшой мощности, воздействие которого не приводит к заметному разрушению трехмерной сетки стекла, а ограничивается инициированием миграции щелочных катионов из точки фокуса лазерного луча к границам области его воздействия, что в итоге приводит к изменению состава стекла в малом объеме, а быстрый нагрев и такое же быстрое охлаждение этого объема обуславливают появление механических напряжений. В итоге в объеме стекла получается градиентный оптический элемент, например, волновод [3].

Понятно, что воздействие лазерного луча на участок поверхности или на малый объем в глубине стекла сопровождается целым рядом взаимосвязанных процессов, многие из которых и доля участия каждого из них в конечных результатах

этого воздействия до настоящего времени однозначно не определены, но среди них можно выделить два, на наш взгляд, очень важных процесса.

Первый из них — миграция щелочных катионов из точки фокуса лазерного луча к границам области его воздействия. Эта миграция вызвана наведенной лазером разностью потенциалов между “горячей” точкой фокуса и относительно холодными краями области воздействия, на которых формируется и накапливается объемный отрицательный заряд, что и обуславливает в итоге миграцию этих катионов [4].

Следует отметить, что появление аналогичного объемного отрицательного заряда в приповерхностном слое стекла наблюдалось авторами [5] при облучении пучком электронов натриево-силикатных стекол, содержащих ионы серебра или меди, что приводило к миграции подвижных ионов Ag^+ и Cu^+ из объема стекла к его поверхности, а в работе [6] отмечена миграция катионов калия, вызванная теми же причинами. В конечном счете, указанное перераспределение этих катионов приводит к увеличению показателя преломления стекла в приповерхностном слое, по сравнению с объемом, т. е. к получению оптического волновода.

Однако в этом случае поток электронов вызывает не только появление отрицательного заряда на поверхности стекла, но и ее разогрев: авторы [5] выделяют несколько стадий воздействия электронного пучка на поверхность стекла, среди которых, в частности: (1) разогрев поверхностного и приповерхностного слоя стекла, (2) образование области с отрицательным объемным зарядом вблизи поверхности стекла, (3) миграция подвижных ионов Ag^+ и Cu^+ из “холодного” объема в разогретую область с отрицательным объемным зарядом, (4) возможное восстановление этих катионов до металлического состояния и формирование наночастиц серебра.

Иными словами, воздействие пучка электронов на поверхность стекла и его приповерхностный объем приводит к накоплению отрицательного заряда в разогретой области воздействия, а результатом действия лазера является накопление отрицательного заряда не в “горячей” точке фокуса лазерного луча, а по “холодным” границам области воздействия.

Общее же здесь то, что возникающий в объеме или на поверхности стекла отрицательный заряд является причиной миграции одновалентных катионов из сетки стекла в сторону этого заряда.

Еще один миграционный процесс в стекле под воздействием лазерного излучения, о котором следует упомянуть, это возможное проявление так называемого эффекта Соре — процесса миграции щелочных катионов из холодной области стекла в разогретую область вблизи точки фокуса лазерного луча. Понятно, что это встречный процесс тому процессу, который вызван градиентом потенциала.

Исследованию двух этих процессов в щелочных ниобофосфатных стеклах посвящены работы [7–12], в которых показано, что термически стимулированная диффузия щелочных ионов проявляется гораздо слабее, чем диффузия, вызванная наличием градиента потенциала. Правда, в этом случае удастся создать температурный градиент по образцу без его разрушения в пределах 200–250°C/мм, что наверняка меньше, чем в случае лазерного воздействия на стекло.

Следует отметить, что подавляющее большинство указанных выше исследований проводится с оксидными стеклами, прозрачными в видимой области; аналогичных исследований для стекол на основе халькогенов — серы, селена и теллура, прозрачных в ИК-области спектра, значительно меньше.

Различные халькогенидные стекла, в том числе и металлсодержащие, давно и хорошо изучены [13, 14]. Тем не менее, в связи с их уникальными свойствами (в основном оптическими) интерес к ним не угасает. В настоящее время продолжают появляться работы, посвященные исследованию их физико-химических (и оптических) свойств для последующего применения в различных устройствах инфракрасной техники, оптических хранилищах информации, различных функциональных элементах, устройствах интегральной оптики и др., изготовление которых в настоящий момент и в ближайшем будущем, вероятно, не обойдется без применения лазерного излучения.

Не следует также забывать, что сами халькогенидные стекла являются прекрасными модельными объектами, многие из которых, наряду с уникальными свойствами, обладают практически всем набором основных свойств, присущих и стеклам оксидным [13, 14].

Известно, что в основе получения практически любых градиентных структур лежат различного рода диффузионные процессы. В этой связи исследование миграционных характеристик

в стеклах, вызванных различными движущими силами (например, градиентом концентрации и градиентом электрического поля) тесно связаны друг с другом [15]. При этом исследования процессов диффузии во многих случаях могут вызывать значительные экспериментальные затруднения, однако целый ряд сведений о диффузионных процессах можно получить существенно проще из данных по электрическим свойствам этих стекол.

В этой связи в рамках настоящей работы нами получен ряд простых щелочных силикатных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, полищелочных стекол составов $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x \text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7 \text{SiO}_2$ и $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x \text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7 \text{SiO}_2$, а также серебристо-медь содержащих стекол на основе триселенида мышьяка $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5} \cdot (\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$ и исследованы их физико-химические свойства, в том числе и электрические.

По всем перечисленным выше силикатным составам существуют справочные данные, но наблюдается значительное расхождение данных различных авторов (см. справочник [30]). В связи с этим существовала необходимость повторного синтеза стекол и сравнения полученных данных с литературными данными и в случае удовлетворительно согласия между ними частично использовать последние. Стекла систем $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$ и $\text{Cu}-\text{As}-\text{Se}$ описаны в [13, 14, 25, 31], а свойства стекол $(\text{Ag}-\text{Cu})_x \text{AsSe}_{1.5}$, но с другим суммарным содержанием серебра и меди — только в [25].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Силикатные стекла (в количестве 80–100 г) варилась в платиновом тигле в электропечи на воздухе по классической технологии из твердых оксида кремния (квалификации “ос.ч.”) и карбонатов щелочных металлов (“х.ч.”) с выдержкой при максимальной температуре 1450–1500°C до осветления расплава (1.5–3 ч). Твердые стекла получались в режиме закалки от температуры ~950–1000°C на стальную плиту, нагретую до 200°C, с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 350–400°C в зависимости от состава в течение ~3.5–4 ч, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры вместе с печью. Сами образцы представляли собой плоскопараллельные таблетки толщиной 3.5–4 и диаметром 25–30 мм.

Стекла $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$ также синтезировались в электропечи из элементарных веществ (квалификации “ос.ч.”) в вакуумированных кварцевых ампулах при

максимальной температуре $\sim 950^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч при постоянном перемешивании, навеска стекла составляла 5–8 г. Элементарный селен предварительно перегонялся в вакууме для удаления остаточной влаги и углеводородов (углерода).

Стекла получались в режиме закалки ампулы на воздухе, последующий отжиг для снятия остаточных напряжений проводился при температуре на $\sim 15^\circ$ ниже T_g в течение 4–5 ч, после чего образцы охлаждались вместе с печью. В результате получались однородные монолитные образцы (толщиной 3–3.5 и диаметром 10–12 мм).

Электропроводность измерялась на постоянном токе с использованием моста Р4060 в режиме нагревания и охлаждения с использованием активных (амальгамных) электродов и охранного кольца.

Во всех случаях температурная зависимость удельной электропроводности (σ) – $\lg \sigma = f(1/T)$ представляла одну прямую линию, явлений гистерезиса не наблюдалось.

Энергия активации электропроводности, в соответствии с [17], рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right), \text{ где } E_\sigma - \text{энергия активации}$$

электропроводности (эВ), представляет из себя сумму энергии активации процесса диссоциации мигрирующего иона и удвоенную энергию активации ионного смещения в среде полярных с.х.е. ($E_\sigma = E_{\text{дис}} + 2E_a$), где σ_0 – предэкспонента, k , T – обычные значения.

Числа переноса щелочных ионов и ионов Ag^+ в рамках настоящей работы не определялись, использовались литературные данные.

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания в CCl_4 с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г (использовались весы WA–33).

Полученные данные удовлетворительно согласуются с данными [29] для силикатных стекол и с данными [13, 14, 25] для халькогенидных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследования электрических свойств стекол различных классов проводятся достаточно регулярно и уже свыше ста лет, и к сегодняшнему дню накоплен богатый экспериментальный материал, позволяющий количественно и качественно трактовать электрические параметры не только в зависимости от химического состава, но и от структурных особенностей стеклообразных материалов.

В этой связи модель микронеоднородного строения стекла, предложенная в пятидесятые

годы прошлого века профессором Р.Л. Мюллером, позволяющая с единых позиций описать целый ряд свойств (включая электрические и миграционные), как простых бинарных, так и более сложных стеклообразных систем с содержанием как одного, так и двух оксидов-модификаторов, представляет несомненный интерес. Модель с успехом применялась для описания зависимости от состава физико-химических свойств фосфатных, алюмосиликатных, галогенсодержащих и халькогенидных стекол.

В основе модели микронеоднородного строения стекла лежит идея о селективном взаимодействии компонентов будущих стекол в расплаве при высоких температурах, в результате которого образуются структурно-химические фрагменты, определяющие в дальнейшем набор всех физико-химических свойств стекол, полученных из этих расплавов.

Понятно, что строение расплава (соответственно будущего стекла) при постоянной температуре и его изменение с изменением температуры зависит как от химической природы компонентов и количественных соотношений между этими компонентами, так и от установления различного рода химических равновесий в этом расплаве, которые в дальнейшем фиксируются в процессе стеклования [16–19]. В этой связи следует отметить цикл работ по исследованию термодинамических характеристик (на основе применения метода ЭДС) боратных, силикатных и германатных расплавов с различным содержанием щелочных оксидов и описанию возможного образования различных соединений, структурных и надструктурных фрагментов в этих расплавах [20–23]. Кроме этого, значительное влияние на свойства стекол оказывают и кинетические особенности процессов их получения, о чем не следует забывать.

После того, как структура расплава, соответствующая той температуре, от которой происходит закалка стекла, в первом приближении “замораживается” в процессе стеклования, получается неупорядоченная система – твердое стекло. В отличие от структуры кристалла с ее ближним и дальним порядком, которую можно представить при помощи описания элементарной ячейки и закона трехмерного ее перемещения в пространстве, структуру твердых стекол принято описывать посредством так называемых “структурно-химических единиц” (с.х.е.).

Следует отметить, что с.х.е. – только модельные представления, отражающие вероятную тенденцию стремления расплава (и соответствующей

ющего твердого стекла) к структуре, которая соответствует той температуре, от которой производится закалка — резкое охлаждение без кристаллизации, которая “замораживается” и сохраняется в твердых стеклах длительное время. Не существует ни одного прямого метода однозначного определения с.х.е. в твердых стеклах; все, что имеется в литературе в этой связи — совокупный итог самых разных результатов, полученных различными структурно-чувствительными методами.

Тем не менее, такое описание структуры стекол в настоящий момент считается общепризнанным и широко применяется, в том числе и в модели микронеоднородного строения стекла (см., например, [24]).

В рамках модели микронеоднородного строения стекла все структурно-химические фрагменты делятся на две группы: полярные с.х.е. и неполярные с.х.е., причем конкретный тип каждой из них и соотношение между их количествами и определяет весь набор физико-химических свойств простых и сложных стекол [16–18].

Неполярные с.х.е. связаны неполярной или слабо полярной ковалентной связью ($\text{SiO}_{4/2}$, $\text{BO}_{3/2}$, P_2O_5 , AsS_3 , $\text{AsAs}_{3/3}$ и т. д.); ясно, что эти с.х.е. в основном участвуют в построении трехмерной сетки стекла.

Каждая из неполярных с.х.е. не содержит ионов — потенциальных носителей тока и, следовательно, они не являются ионогенными. Связанные между собой они образуют среду с низким значением диэлектрической проницаемости. Если в неполярной среде присутствует незначительное количество полярных с.х.е., процесс их диссоциации затруднен; затруднена также в этой среде и последующая миграция ионов-носителей тока.

Вторая группа с.х.е. — полярные (они же ионогенные) фрагменты имеют в своем составе связь с заметной степенью ионности (это с.х.е. типа $\text{Na}^+\text{O}^-\text{SiO}_{3/2}$, $(\text{K}^+\text{O}^-)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{Cl}^-\text{[Pb}^{2+}\text{O}^-\text{SiO}_{3/2}]$, $\text{Na}^+\text{[BO}_{4/2}]^-$, $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{AsS}_{2/2}$ и др.). В объеме стекла полярные с.х.е. играют более сложную роль: это фрагменты ионогенные и диссоциируют с образованием ионов-носителей тока; среда, образованная этими с.х.е. имеет более высокую диэлектрическую проницаемость и способствует как этой диссоциации, так и последующей миграции уже диссоциированных ионов. При этом, концентрация полярных с.х.е. напрямую связана с количеством введенного в состав стекла оксидомодификатора.

Поскольку растворимость полярных с.х.е. в среде, образованной неполярными с.х.е., ограничена, при малых концентрациях оксидомодификаторов области, образованные полярными с.х.е., невелики и изолированы друг от друга средой неполярных фрагментов. Стекла с такими особенностями структуры сквозной ионной проводимостью не обладают, электропроводность их мала (соответственно велика энергия активации электропроводности).

Сквозная же ионная проводимость появляется при такой концентрации оксидомодификаторов, при которой некогда изолированные области полярных с.х.е. сливаются с образованием сплошных неразрывных каналов по всему объему стекла, которые пронизывают это стекло насквозь. При этих (и более высоких) концентрациях оксидомодификаторов за счет увеличения степени диссоциации последовательно увеличивается количество ионов-носителей тока и заметно снижается энергия активации электропроводности.

Эта пороговая концентрация полярных с.х.е., при которой они сливаются в сплошную подрешетку во всем объеме стекла, в результате чего появляется сквозная ионная проводимость, характеризуется функцией “степень блокирования” γ , которая характеризуется отношением концентрации неполярных и полярных с.х.е. [17, 18]:

$$\gamma = \frac{[\text{неполярные с.х.е.}]}{[\text{полярные с.х.е.}]}$$

В [17, 18] показано, что для щелочных боратных и силикатных стекол блокада миграции нарушается при концентрации щелочных ионов (и, соответственно, полярных с.х.е.) вблизи $[\text{M}^+] \approx 8 \times 10^{-3}$ моль/см³; степень блокирования при этом $\gamma \approx 6$. При более высоких концентрациях мигрирующих катионов электропроводность стекол последовательно повышается (при соответствующем снижении энергии активации электропроводности). Если же концентрация щелочных ионов $[\text{M}^+] < 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ (а $\gamma > 6$), полярные с.х.е. изолированы неполярными, и миграция щелочных катионов затруднена, проводимость этих стекол мала, а энергия активации — велика.

Последующие исследования показали, что концентрация ионов-носителей тока (причем, не только катионов, но и анионов) $[\text{M}^+] \approx 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ (и $\gamma \approx 6$) является достаточно универсальной величиной, при которой происходит нарушение блокады миграции для достаточно широкого ряда самых различных стекол (см., например, [17, 18, 25, 26]).

Кроме этого, дальнейшее развитие модели микронеоднородного строения стекла привело к тому, что наряду с полярными и неполярными с.х.е. появился еще один тип с.х.е. — полярные, но не иногенные (например, $\text{Pb}^{2+} [\text{PbO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$, $\text{Pb}^{2+} [(\text{PbOCl}_2)^{2-}]$, $\text{Ti}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$ и др.). В их составе присутствует заметная полярная составляющая, но эти с.х.е. с образованием мигрирующих ионов не диссоциируют и, по сути, ведут себя как с.х.е. неполярные, что следует учитывать при расчетах степени блокирования γ [25, 26].

В связи с изложенным выше, можно утверждать, что модель микронеоднородного строения стекла изначально отсекает некоторые неверные исходные положения, которые иногда без достаточных оснований используют различные авторы при, например, анализе зависимостей электропроводности от концентрации для стекол различных систем (в частности, во многих работах постулируется, что в оксидных стеклах единственными носителями заряда являются щелочные катионы, механизм их миграции постоянен и не зависит от их концентрации, состав и строение с.х.е. с концентрацией не меняется и т. д.). На деле же оказывается, что во многих случаях это не так.

Известно, что при эквивалентном замещении в составе стекол с суммарным содержанием подвижных катионов свыше $\sim 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ одного подвижного катиона другим происходит заметное нелинейное изменение миграционных параметров (удельной электропроводности, коэффициентов диффузии, энергии активации электропроводности и диффузии, диэлектрической проницаемости и т. д.). Это явление называют эффектом двух щелочей, или полищелочным эффектом.

На сегодняшний день существует достаточно много самых различных объяснений этого явления, но на наш взгляд наиболее “химическим” является объяснение в рамках модели микронеоднородного строения стекла [17, 18, 25, 29].

В рамках используемой модели структуру стекла, содержащего два различных потенциально подвижных катиона, как и в случае монометаллических стекол, можно описать при помощи неполярных и полярных с.х.е., но в этом случае полярные с.х.е. должны различаться по типу катиона в их составе. Возможность сквозной ионной проводимости полищелочных стекол также должна появляться при концентрациях ионов-носителей тока (или полярных с.х.е.) $[\text{M}^+] \geq 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ (и $\gamma < 6$); в этом интервале концентраций поляр-

ные с.х.е. сливаются друг с другом и образуют непрерывную подрешетку по всему объему стекла. Но в случае полищелочных стекол картина несколько усложняется, так как движение щелочного катиона одного типа в среде полярных с.х.е. с участием другого катиона должно быть затруднено (т. е., катион первого типа должен мигрировать преимущественно по вакансиям катиона первого типа, а второй катион — также преимущественно по вакансиям, которые оставил катион второго типа) [17, 18].

В этом случае удельная электропроводность биметаллического стекла ($\sigma_{\Sigma \text{M}^{'+} \text{M}^{''+}}$), далее σ_{Σ} аддитивно складывается из величин проводимостей монометаллических стекол ($\sigma_{\text{M}^{'+}}$ и $\sigma_{\text{M}^{''+}}$) с объемной концентрацией соответствующих щелочных ионов, равной их объемной концентрации в сложном полищелочном стекле:

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_{\text{M}^{'+}} + \sigma_{\text{M}^{''+}}. \quad (1)$$

Такое слияние парциальных удельных электропроводностей двух монометаллических стекол в сложном биметаллическом стекле приводит к появлению полищелочного эффекта. В этом случае мигрирующие ионы переносят ток практически независимо друг от друга, и степень влияния одного щелочного иона на подвижность другого незначительна.

Согласно литературным данным [17], эта схема удовлетворительно работает в случае малощелочных биметаллических боратных, боросиликатных и силикатных стекол.

Согласно [17], удельная электропроводность стекла с двумя потенциально мигрирующими щелочными катионами M' и M'' (σ_{Σ}) выражается следующим уравнением:

$$\sigma_{\Sigma} = [\text{M}']F(\mu\alpha)'_3 + [\text{M}'']F(\mu\alpha)''_3, \quad (2)$$

где $[\text{M}']$ и $[\text{M}'']$ — объемная концентрация щелочных катионов (моль/см³), $(\mu\alpha)'_3$ и $(\mu\alpha)''_3$ — произведение абсолютной подвижности соответствующего катиона на его степень диссоциации, что определяется экспериментально.

Объемную концентрацию любого иона (например, щелочного) в стеклах можно рассчитать через плотность стекла по следующей простой

формуле: $[\text{M}^+] = \frac{2md}{100M}$ (моль/см³), где m — массовая концентрация соответствующего щелочного оксида (мас. % M_2O), d — плотность стекла (г/см³), M — молярная масса соответствующего оксида, M_2O , (г/моль).

Величины $(\mu\alpha)'_3$ и $(\mu\alpha)''_3$ можно определить через экспоненту:

$$\begin{cases} (\mu\alpha)'_3 = (\mu_0)'_3 \exp\left(-\frac{\Delta E'_\sigma}{2RT}\right) \\ (\mu\alpha)''_3 = (\mu_0)''_3 \exp\left(-\frac{\Delta E''_\sigma}{2RT}\right) \end{cases} \quad (3)$$

В выражении (3) экспериментально определенные предэкспоненты $(\mu_0)'_3$ и $(\mu_0)''_3$ те же, что и для монометаллических составов с той же концентрацией каждого щелочного катиона, что и в смешанном стекле; а каждая из величин энергии активации электропроводности ($\Delta E'_\sigma$ и $\Delta E''_\sigma$) представляет из себя сумму двух слагаемых — относительно высокой энергии диссоциации полярной с.х.е. с выходом катиона в междоузлие (после чего остается вакансия) и удвоенной относительно невысокой энергии активации ионного смещения в соседнюю вакансию [17].

Сравнение полученных экспериментально значений предэкспоненциальных множителей с их теоретическими значениями может свидетельствовать как о наличии, так и о величине стерических затруднений, возникающих в процессе ионной миграции. В [17] показано, что при $\gamma < 6$ экспериментально определенный фактор подвижности $(\mu_0)_3$ (в случае боратных и боросиликатных стекол) слабо зависит от состава стекла и приближается к теоретически рассчитанному значению $(\mu_0)_T = 5.6 \times 10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

В большинстве исследованных с нашим участием случаев биметаллических фосфатных, алюмофосфатных, боратных и некоторых халькогенидных стекол обнаружено, что и для них в первом

приближении величины единичного смещения если и не сохраняются, то очень близки, из чего следует, что $(\mu_0)'_3 = (\mu_0)''_3 = (\mu_0)_3$ для монометаллического стекла, а $(\mu_0)_T$ и μ_0 практически не меняются с изменением состава стекла [25].

Кроме этого, в [17] постулируется, что вакансия от более крупного катиона доступна для более мелких катионов; а вот крупному катиону занять вакансию от более мелкого катиона труднее (впоследствии этому найден целый ряд подтверждений, см., например [15], раздел 3.10). Тем не менее, это не означает существование полной блокады малых вакансий крупными катионами.

Из-за термического движения крупных вакансий, при избыточном содержании полярных с.х.е. с катионом большого радиуса, эти катионы в процессе движения по направлению электрического поля способны обходить малые по диаметру вакансии, что в целом не оказывает влияния на процесс миграции в целом. В случае же избытка полярных с.х.е. с катионами малого радиуса, миграция этих катионов по вакансиям от больших катионов даже не потребует каких-то обходных маневров. Иногда это справедливо и для составов с соизмеримым содержанием с.х.е. с катионами большого и малого радиусов, но иногда это не так.

Если обозначить сумму молярных концентраций катионов первого и второго сорта за $[M]^*$ ($[M]^* = [M'] + [M'']$) и ввести обозначения $\beta' = \frac{[M']}{[M]^*}$ и $\beta'' = \frac{[M'']}{[M]^*}$, то уравнение (2) можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_\Sigma = [M]^* F \mu_{0\text{эксп}} \left[\beta' \exp\left(-\frac{E'_\sigma}{2RT}\right) + \beta'' \exp\left(-\frac{E''_\sigma}{2RT}\right) \right]. \quad (4)$$

Полагая, что при $\beta' > \beta''$ по величине $\Delta E'_\sigma < \Delta E''_\sigma$ (а при $\beta' < \beta''$ $\Delta E'_\sigma > \Delta E''_\sigma$), получается, что одно слагаемое в скобке (при данных β' и β'') при всех температурах обязательно больше другого. В случае, когда $\beta' > \beta''$ и соответственно $\Delta E'_\sigma < \Delta E''_\sigma$, можно получить уравнение (5):

$$\frac{\sigma}{[M]^*} = F \mu_{0\text{эксп}} \beta' \exp\left(-\frac{E'_\sigma}{2RT}\right) \times \left[1 + \frac{\beta''}{\beta'} \exp\left(-\frac{E''_\sigma - E'_\sigma}{2RT}\right) \right], \quad (5)$$

где $\sigma/[M]^*$ — молярная электропроводность биметаллического стекла.

С учетом сквозной миграции катионов в среде ассоциированных полярных с.х.е. без заметных стерических затруднений, молярную электропроводность бинарных стекол можно выразить в следующем виде:

$$\lg \frac{\sigma}{[M]^*} = \lg F \mu_{0*3} + \lg \beta_{0*} - \frac{\Delta E_\sigma^*}{4.6 RT}, \quad (6)$$

где $\Delta E_\sigma^* \times 4.19$ (кДж/моль), а верхний индекс (*) фиксирует, что (а) эти параметры отнесены

к катиону с большей концентрацией ($\beta_{0*} > 0.5$) и (б) μ_{0*3} и ΔE_{σ}^* в бинарных стеклах такие же, как в монометаллических.

Представляется весьма целесообразным анализировать различного рода суммарные стерические затруднения при сквозной ионной миграции посредством анализа теоретически рассчитанной и полученной экспериментально характеристики, а именно — “модуля электропроводности” ($m\sigma_i^*$):

$$m\sigma_i^T = \lg \left[\frac{\sigma_0^T}{M^+} \right] (\lg F \mu_{0T})$$

$$\text{и } m\sigma_i^3 = \lg \left[\frac{\sigma_0^3}{M^+} \right] (\lg F \mu_{03}) \text{ соответственно. При}$$

этом теоретический модуль электропроводности следует рассматривать в качестве своеобразного эталона; при совпадении (или близости) экспериментального модуля электропроводности к теоретическому, можно считать, что стерические затруднения при ионной миграции в данном стекле малы; соответственно, чем больше разница между ними — тем больше стерических затруднений.

Анализ литературных данных по электрическим свойствам биметаллических боратных и силикатных стекол свидетельствует в пользу того, что значения энергии активации электропроводности для них превышает аналогичную величину для стекол простых; значения модуля электропроводности для них также завышены [17].

Там же сопряженный рост этих параметров при переходе от моно- к биметаллическим стеклам объясняется частичным диспергированием полярных с.х.е., которое происходит из-за возрастания диэлектрической проницаемости среды при увеличении концентрации вновь вводимых, инородных полярных с.х.е. Это приводит к уменьшению энергии взаимодействия однородных полярных с.х.е. и усилению энергии взаимодействия с окружающей средой из неполярных с.х.е., что связано с уменьшением локальной концентрации полярных с.х.е. с их “дипольными” концами и в свою очередь приводит к уменьшению первичной сольватации. В итоге щелочные ионы в полярных с.х.е. сложных стекол закреплены прочнее, чем в аналогичных с.х.е. из структуры простых стекол, а это в конечном итоге сказывается на увеличении энергии активации электропроводности из-за увеличения энергетического вклада, связанного с диссоциацией биметаллических полярных с.х.е.

Появление новых биметаллических полярных с.х.е. и увеличение их концентрации в среде, об-

разованной неполярными с.х.е. исходных стекол, должно приводить к заметному росту количества статистически возможных мест для размещения диссоциированных катионов, что, в свою очередь, должно сопровождаться ростом энтропийного предэкспоненциального множителя.

Кроме этого, селективная ассоциация полярных с.х.е. также явление статистическое, подразумевающее частичные взаимодействия между средой из полярных с.х.е. с катионами M'^+ и средой из аналогичных с.х.е., но с катионом M''^+ . Ясно, что это приводит к образованию смешанных биметаллических полярных с.х.е., содержащих катионы M'^+ и M''^+ , а возможная диссоциация двух этих катионов в среду таких смешанных группировок также должна сопровождаться ростом энтропийного фактора.

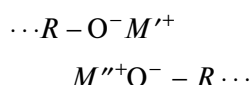
В [17] приводятся подобные рассуждения, но точного определения изменения энтропийного фактора для биметаллических боратных и силикатных стекол по отношению к стеклам простым в этих работах нет. Тем не менее, отмечено, что разброс экспериментально полученных предэкспонент достаточно мал и для различных составов лежит в интервале 1.0 — 1.5, т. е. если и выходит за пределы погрешности экспериментов, то незначительно.

Ранее мы подробно занимались изучением проявлений и описания полищелочного эффекта с использованием данных различных авторов, и нельзя сказать, что все они удовлетворительно укладываются в какую-то общую концепцию [26]. Объяснений тому очень и очень много, начиная с использования различных методик получения стекол, различных по квалификации исходных компонентов, применения различных инструментальных методов исследования и заканчивая, например, присутствием различного количества в стеклах структурно-связанной воды, от которой удастся избавиться иногда лишь частично, а это может оказать заметное влияние и на их электрические свойства (см., например [27]).

Тем не менее, некоторые общие закономерности, выявленные при исследовании собственных стеклообразных композиций, полученных из одних и тех же исходных реагентов, по одинаковым методикам и с использованием одних и тех же инструментальных методов, можно предложить вашему вниманию.

Анализ некоторых литературных и собственных данных говорит о том, что во многих случаях экспериментально полученная “глубина” полищелочного эффекта больше, чем рассчитанная по уравнениям (1) и (2).

Вероятно, это можно объяснить тем, что в этих случаях в объеме полищелочного стекла образуются смешанные биметаллические структурные фрагменты вида



связанные между собой путем диполь-дипольных взаимодействий, так же, как и связываются между собой полярные с.х.е., содержащие катионы одного сорта.

Как и с.х.е. с катионом одного сорта, смешанные биметаллические с.х.е. в стекле играют двоякую роль: они за счет диполь-дипольных взаимодействий связывают между собой разорванные введением оксидов-модификаторов полимерные цепи сетки исходного стекла, и они же являются как ионогенными с.х.е., так и средой, благоприятствующей диссоциации и последующей миграции ионов-носителей тока.

Как указывалось выше, подобная ассоциация полярных с.х.е. с различными щелочными катионами, их диссоциация и все последующие процессы — статистическое явление, приводящее к росту энтропийного фактора, которое следует учитывать.

В этой связи для составов с высоким содержанием смешанных с.х.е. в [28, 29] предлагается уравнение (7), в котором посредством энтропийного фактора учтено описанное выше статистическое

распределение катионов по полярным биметаллическим с.х.е. и все связанные с этим факторы:

$$\sigma_{\Sigma} = (\sigma_{M'} + \sigma_{M''}) \exp\left(-\frac{\Delta S'}{2R}\right). \quad (7)$$

В этом уравнении энтропийный фактор $\Delta S' = 4.6 R (m\sigma_i^3 - m\sigma_i^T) = 4.6 \Delta m\sigma_i$ определяется возросшим числом статистически возможных состояний при переходе от моно- к биметаллическим стеклам. При этом доля смешанных биметаллических с.х.е. (а также и $\Delta S'$) увеличивается с ростом концентрации щелочных оксидов. В результате это приводит к некоторому уменьшению проводимости из-за дополнительных затруднений: относительно пониженной степени диссоциации смешанных с.х.е., наличия дополнительных пространственных затруднений при миграции катионов разного размера, а также совместной миграции двух разных катионов, но с вынужденными подвижностями. Вынужденные подвижности катионов M'^+ и M''^+ после установившегося со временем стационарного ионного тока обусловлены тем, что отрицательно заряженные вакансии от более подвижных катионов движение этих катионов несколько тормозят, но ускоряют движение более медленных катионов.

В этой связи суммарная электрическая проводимость полищелочного стекла должна определяться соотношением объемных концентраций смешанных биметаллических с.х.е. и монометаллических

Таблица 1. Удельная электропроводность (σ), энергия активации электропроводности (E_{σ}) и относительные подвижности щелочных катионов (λ) для стекол систем $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ (согласно [29])

Концентрация, мол. %		β_{Me}	$-\lg \sigma$, Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ (при 300°C)	E_{σ} , эВ	$t_{\text{Me}+}$	$-\lg \lambda$, Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$ (при 300°C)	
(33.3 – x) Li ₂ O · xNa ₂ O · 66.7SiO ₂							
Li ₂ O	Na ₂ O	β_{Na}			$t_{\text{Li}+}$	Li ⁺	Na ⁺
33.3	0	0	3.9	1.24	1.00	5.35	0
29.3	4.0	0.12	4.2	1.66	0.98	5.7	7.4
25.3	8.0	0.24	4.8	1.86	0.93	6.3	7.4
21.3	12.0	0.36	5.3	1.94	0.79	6.8	7.3
16.6	16.7	0.50	5.3	2.02	0.48	7.1	7.1
10.3	23.0	0.69	4.8	1.92	0.11	7.15	6.25
0	33.3	1.00	3.5	1.22	0	0	4.95
(33.3 – x) K ₂ O · xNa ₂ O · 66.7SiO ₂							
K ₂ O	Na ₂ O	β_{Na}			$t_{\text{Na}+}$	K ⁺	Na ⁺
33.3	0	0	3.6	1.32	0	5.0	0
25.3	8.0	0.24	5.05	1.96	0.07	6.1	7.55
16.7	16.6	0.50	5.4	2.18	0.53	7.15	7.1
8.0	25.3	0.76	4.6	1.88	0.92	7.1	6.05
0	33.3	1.00	3.5	1.22	1.00	0	4.95

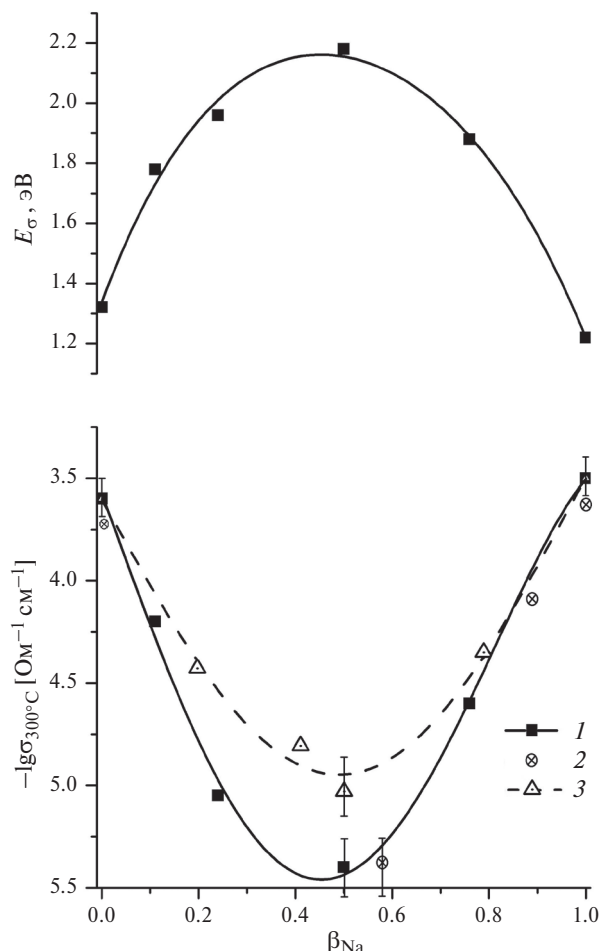


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности (σ , при 300°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении калия на натрий в стеклах системы $(33.3 - x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – экспериментальные данные [29], 2 – данные настоящей работы, 3 – расчет по формуле (7) по собственным данным для соответствующих монометаллических составов.

с.х.е., а избыточная концентрация последних и будет играть основную роль. Т.е. электропроводность смешанного стекла определяется потоком катионов того типа, концентрация которого превалирует в стекле, а часть этих же катионов, закрепленная в смешанных с.х.е. из процессов практически исключается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера можно привести данные [29] и данные настоящей работы для щелочных биметаллических силикатных стекол составов $(33.3 - x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3 - x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ (табл. 1, рис. 1–4).

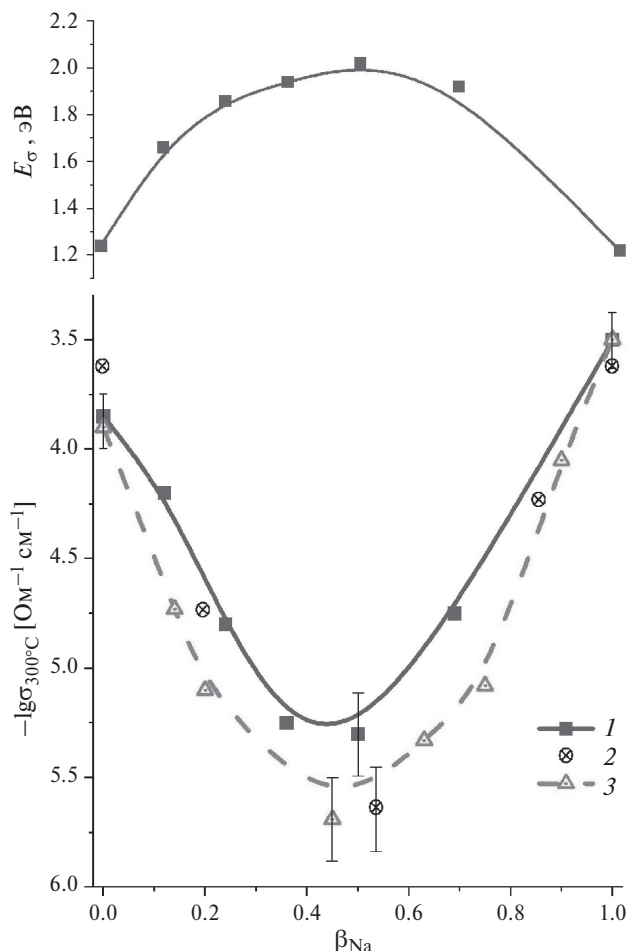


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности (σ , при 300°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении лития на натрий в стеклах системы $(33.3 - x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – экспериментальные данные [29], 2 – данные настоящей работы, 3 – расчет по формуле (7) по собственным и справочным [30] данным для соответствующих монометаллических составов.

Проводимость стекол всех этих составов обусловлена совместной миграцией исключительно щелочных катионов, на что указывают значения их чисел переноса, полученных прямым методом – методом Тубандта [29]. Параметр β определяется следующим отношением:

$$\beta = \frac{[M'^+]}{[M'^+] + [M''^+]}; [M'^+] \text{ и } M''^+ \text{ (моль/см}^3\text{) –}$$

объемная концентрация щелочных катионов первого и второго вида. Относительная подвижность щелочных катионов (λ , $\Omega\text{m}^{-1}\text{cm}^2\text{моль}^{-1}$) рассчитывается через удельную электропроводность (σ) по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{1000\sigma}{[M^+]}$$

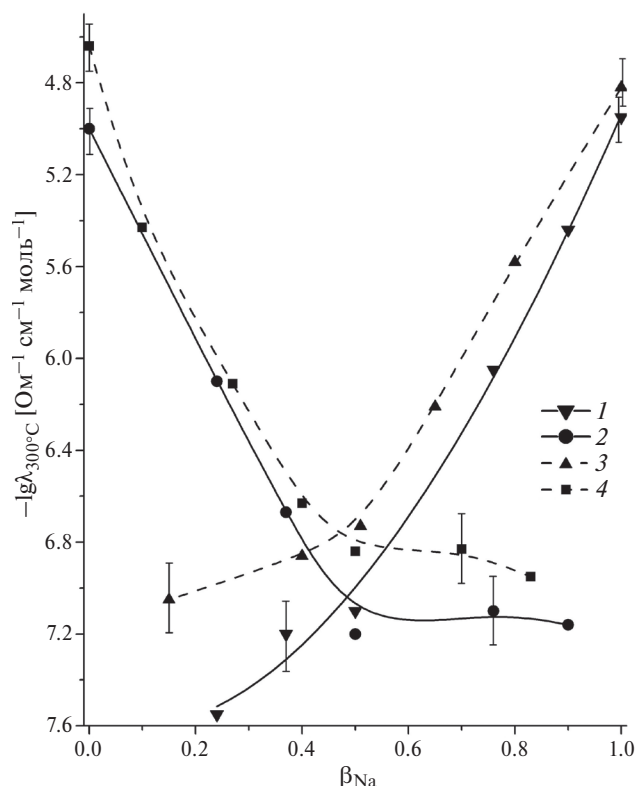


Рис. 3. Относительная подвижность щелочных катионов (λ , при 300°C) как функция от состава для стекол системы $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – подвижность катиона Na^+ [29], 3 – подвижность катиона Na^+ (расчет) по нашим данным для чисто натриевого стекла, 2 – подвижность катиона K^+ [29], 4 – подвижность катиона K^+ (расчет) по нашим данным для чисто калиевого стекла.

В [29] показано, что в этих системах подвижность щелочных катионов плавно уменьшается до значения $\beta \approx 0.5$, после чего появляется тенденция к их стабилизации. Данные настоящей работы это полностью подтверждают.

Сама же экстремальная зависимость $\lg \sigma = f(\beta_M)$ удовлетворительно описывается при помощи уравнения (7), применяемо для составов обогащенными щелочными оксидами (рис. 1 и 2). Для получения расчетных кривых использованы собственные данные и наиболее близкие к ним экспериментальные данные из [30]; в табл. 1 мы их не приводим.

Следует отметить, что для всех этих стекол полученные в [29] значения предэкспонента ($\lg \sigma_0$) лежат в пределах от 1.6 до 4.2, что близко к теоретическим значениям, т. е. щелочные катионы в этих стеклах даже при совместной миграции не испытывают серьезных стерических затруднений.

Как указывалось выше, выражения (1) и (7), предложенные в [17], применяются для стекол с чисто электролитическим типом проводимости. Тем не менее этот подход вполне применим

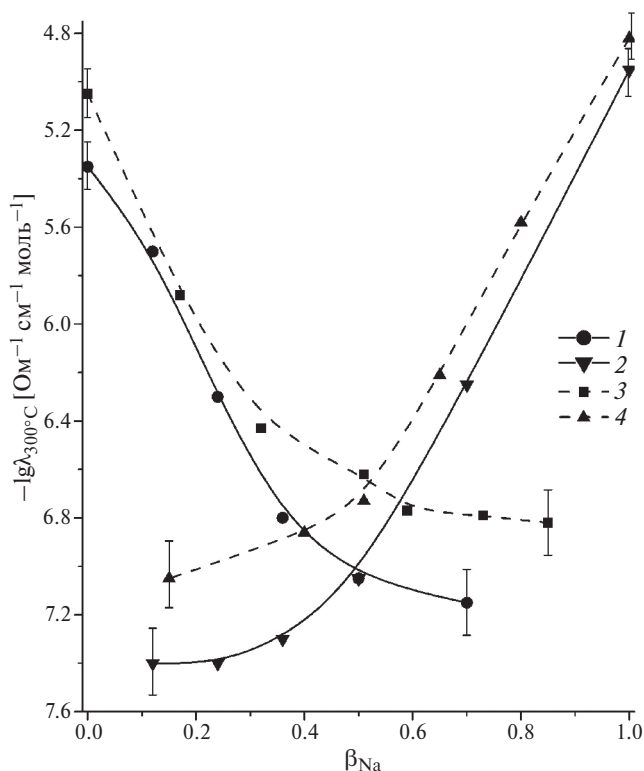


Рис. 4. Относительная подвижность щелочных катионов (λ , при 300°C) как функция от состава для стекол системы $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – подвижность иона Li^+ [29], 3 – подвижность иона Li^+ (расчет) по нашим данным для чисто литиевого стекла, 2 – подвижность иона Na^+ [29], 4 – подвижность иона Na^+ (расчет) по данным для чисто натриевого стекла.

и для стекол, обладающих смешенной ионно-электронным типом проводимости.

В литературе имеются сведения о том, что в некоторых серебросодержащих халькогенидных стеклах существует ионная составляющая проводимости, величина которой определяется как типом халькогена (сера или селен) в их составе, так концентрацией серебра (см., например, [13, 14, 25]). В [25, 31] подробно описан эксперимент по определению чисел переноса по методике Тубандта, и представлены значения чисел переноса ионов Ag^+ в стеклах систем $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ и $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$. Показано, что в зависимости от концентрации серебра, в стеклах системы $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$ значения истинных чисел переноса иона Ag^+ лежат в пределах от 0.3 до 0.88, т. е. в этой системе нет составов с чисто ионной проводимостью, все они смешанные ионно-электронные проводники. Миграция других одновалентных ионов (меди или таллия) не обнаружена.

Однако эквивалентное замещение серебра в этих стеклах, например, на медь, сопровождается нелинейным изменением параметров

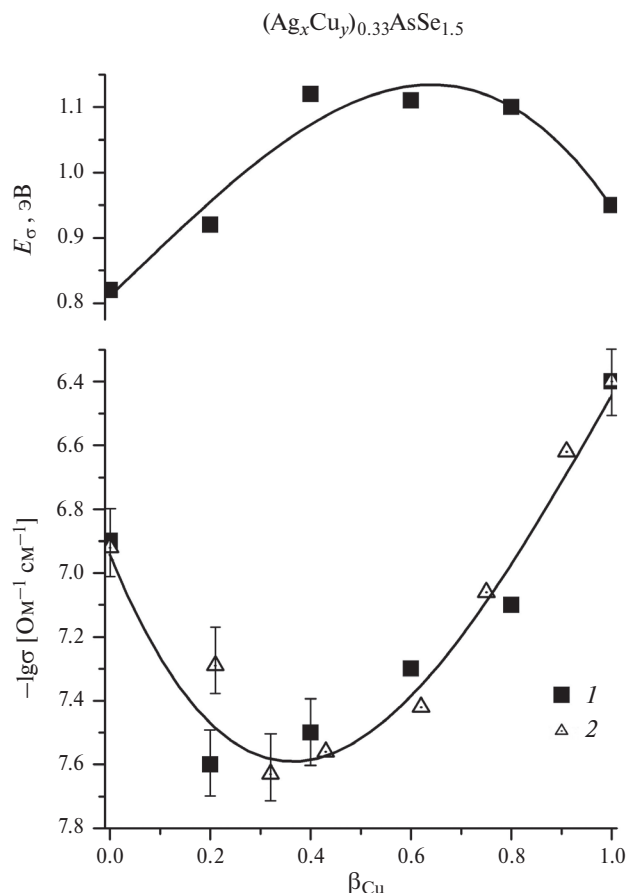


Рис. 5. Изменение удельной электропроводности (σ , при 20°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении серебра на медь в стеклах системы $(\text{Ag-Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$.

$$\beta_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Cu}^{2+}]}. \quad 1 - \text{эксперимент, 2 - рас-}$$

чет по формуле (1) с использованием данных [25] для стекол разрезов $\text{Ag-AsSe}_{1.5}$ и $\text{Cu-AsSe}_{1.5}$.

электропроводности, внешне напоминающее проявление полищелочного эффекта, только менее ярко выраженного по сравнению с оксидными системами с соизмеримой концентрацией одновалентных катионов (рис. 5, 6).

При этом в стеклах систем $\text{Cu-AsSe}_{1.5}$ участия ионов меди в переносе электрического тока не обнаружено, все составы в этих системах обладают чисто электронной проводимостью.

Электрические свойства стекол разрезов $(\text{Ag-Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$, полученные в рамках настоящей работы, представлены в табл. 2 и на рис. 5 и 6. Следует отметить очень хорошее соответствие данных настоящей работы и данных, полученных нами ранее и представленных в [25], что объясняется не только высоким качеством исходных компонентов, но и синтезом

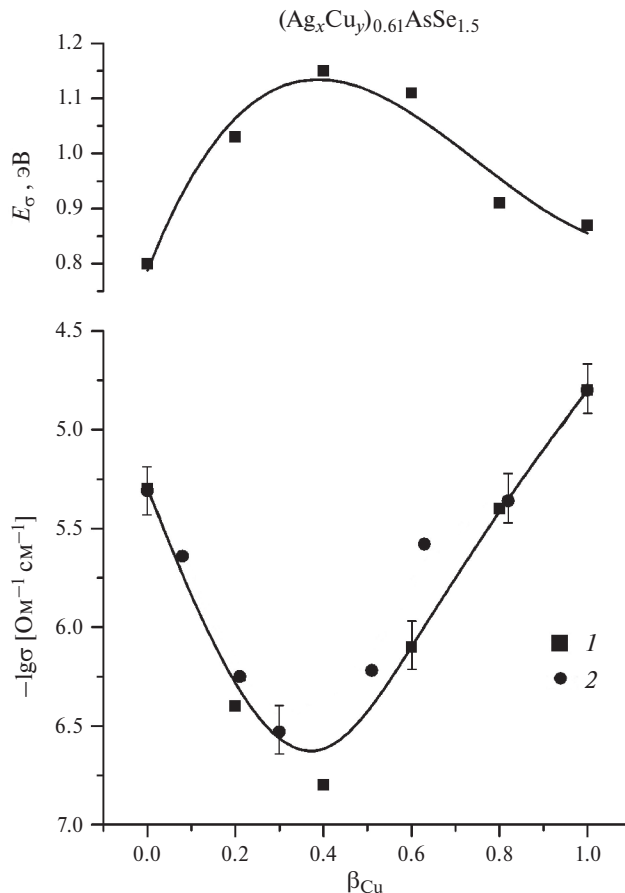


Рис. 6. Изменение удельной электропроводности (σ , при 20°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении серебра на медь в стеклах системы $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по формуле (1).

в вакуумированных кварцевых ампулах, исключающих потерю легколетучего селена.

По аналогии с различными полярными и неполярными с.х.е., описанными и проанализированными в [17] для оксидных стекол, свойства стекол этих разрезов, согласно [13, 14], наряду с присутствием неполярных с.х.е. вида $\text{AsSe}_{3/2}(\text{As}_2\text{Se}_3)$, $\text{AsSe}(\text{AsSe}_{2/2})$ и $\text{AsAs}_{3/3}$, обусловлены накоплением и взаимодействием между собой серебросодержащих фрагментов $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}(\text{AgAsSe}_2)$. Из всех этих с.х.е. только серебросодержащие являются ионогенными и в конечном итоге обеспечивают как появление, так и значительное увеличение ионной составляющей проводимости в стеклах разреза $\text{Ag-AsSe}_{1.5}$.

Из рис. 5 и 6 следует, что замещение серебра на медь сопровождается нелинейным изменением электропроводности (соответственно энергии активации электропроводности), причем величина отклонения этих свойств от аддитивной зависимости коррелирует с ростом концентрации металлов.

Таблица 2. Электрические свойства стекол разрезов $(\text{Ag-Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$

$(\text{Ag}_x\text{Cu}_y)_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$		Ме. ат. %		β_{Cu}	$-\lg\sigma$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при 20°C)	E_{σ} , эВ	β'_{Cu}^*	$-\lg\sigma'$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при 20°C)
x	y	Ag	Cu					
—	0.33	0	11.8	1.0	6.4	0.95	1.0	6.4
0.07	0.27	2.35	9.41	0.8	7.1	1.10	0.91	6.62
0.13	0.20	4.7	7.1	0.6	7.3	1.11	0.75	7.06
0.20	0.13	7.1	4.7	0.4	7.5	1.12	0.62	7.42
0.27	0.07	9.41	2.35	0.2	7.6	0.92	0.43	7.56
0.33	0	11.8	0	0	6.9	0.82	0.32	7.63
—	—	—	—	—	—	—	0.21	7.29
—	—	—	—	—	—	—	0	6.92
$(\text{Ag}_x\text{Cu}_y)_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$								
—	0.61	0	19.6	1.0	4.8	0.87	1.0	4.8
0.12	0.49	3.9	15.7	0.8	5.4	0.91	0.82	5.36
0.24	0.37	7.9	11.8	0.6	6.1	1.11	0.63	5.58
0.37	0.24	11.8	7.9	0.4	6.8	1.15	0.51	6.22
0.49	0.12	15.7	3.9	0.2	6.4	1.03	0.30	6.53
0.61	—	19.6	0	0	5.3	0.80	0.21	6.25
—	—	—	—	—	—	—	0.08	5.64
—	—	—	—	—	—	—	0	5.31

При этом замещении меняется не только величина проводимости, но и ее тип: преимущественно ионная проводимость у чисто серебряносодержащих составов постепенно заменяется чисто электронной у стекол, содержащих медь. Значения истинных чисел переноса ионов Ag^+ (определенных по методу Тубандта) снижаются от значения $t_{\text{Ag}^+} = 0.88$ (для состава с содержанием ~20 мол. % серебра) до $t_{\text{Ag}^+} = 0.5$ (для состава с содержанием ~5 мол. % Ag) [25].

На рис. 5 и 6 представлены аддитивные зависимости, рассчитанные по формуле (1) с использованием свежих данных по разрезу Ag-AsSe_{1.5} и полученных нами ранее данных по разрезу Cu-AsSe_{1.5} ($\lg\sigma'$) [25].

Видно, что кривые на рис. 5 и 6, полученные экспериментальным и расчетным путями, практически совпадают.

Таким образом, подход, основанный на дифференциации различных структурных фрагментов в объеме биметаллических стекол и аддитивная зависимость, рассчитанная по формуле (1) с учетом этого подхода, вполне приемлема для стекол, обладающих не чисто ионной, но смешанной ионно-электронной проводимостью.

В итоге, основываясь на собственных данных по самым различным биметаллическим стеклообразным системам, во многих случаях с высокой достоверностью выбрать из предложенных в [17] двух аддитивных схем (выражения 1 и 7), описывающих проявление полищелочного эффекта, крайне сложно. Непросто также опираться и на литературные данные, т. к. замещение одного щелочного иона другим в идеальном случае требует сохранения объемной концентрации ионов носителей тока (в моль/см³), что равносильно соблюдению условия для, например, силикатных сте-

кол
$$\frac{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]}{[\text{Si}]} = \text{const.}$$
 Как правило, такого

рода данные в литературе не приводятся. Постоянство же суммы содержания щелочных оксидов в стекле (в мол. %) вовсе не означает постоянство содержания щелочных ионов в единичном объеме стекла, т. к. последнее может значительно меняться с изменением объемной концентрации атомов кремния, бора или других стеклообразователей.

Кроме этого, оба аддитивных подхода к описанию полищелочного эффекта не рассматривают влияние термической истории на структуру полученных стекол (как однощелочных, так

и смешанных), а в большинстве случаев также не учитывается влияние возможной миграции протона из состава структурно-связанной воды.

В заключение следует отметить, что модель микронеоднородного строения стекла в целом включает в себя значительную часть гипотез, которые с разных позиций пытаются объяснить, в частности, не только само появление и последующее увеличение ионной проводимости стекол различных классов в связи с изменением состава и последующими структурными изменениями, но и проявление полищелочного эффекта. А именно: изменение структуры однощелочного стекла введением второго щелочного катиона; уплотнение структуры стекла из-за присутствия в нем различных по диаметру катионов; рост стерических затруднений для ионной миграции в полищелочном стекле; появление и прорыв “барьера перколяции”; изменение относительных подвижностей катионов в полищелочном стекле; изменение по величине предэкспоненты и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждено удовлетворительное описание проявления полищелочного эффекта для двухщелочных силикатных стекол составов $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ в рамках модели микронеоднородного строения стекла при помощи аддитивной схемы (формулы), с использованием данных по электрической проводимости (подвижности) для однощелочных стекол с содержанием щелочных ионов, равным их содержанию в смешанном стекле.

На примере стекол разрезов и $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, экспериментально показано, что аналогичная аддитивная схема (формула) пригодна и для описания эффекта, внешне напоминающего полищелочной эффект, но обусловленного как величиной, так и сменой основного типа носителя тока при эквивалентном замещении в объеме стекла одного металла (серебра) на другой (медь).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подсви́ров, О.Ф., Сидоров, А.И., Чураев, Д.В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии

и дозы электронного облучения. *Журн. техн. физики*. 2014. Т. 84. № 11. С. 96. [Podsvirov, O.F., Sidorov, A.I., and Churaev, D.V., Specific features of the formation of optical waveguides in silicate glass at high energy and dose of electron irradiation, *Technical Physics*, 2014, vol. 59, p. 1674.]

2. Nolte, S., Will, M., Burghoff, J., and Tuennermann, A., Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics, *Appl. Phys. A.*, 2003, vol. 77, p. 109.
3. Dubov, M., Mezentshev, V., Manshina, A.A., Povolotskiy, A.V., Petrov, Y.I., and Sokolov, I.A., Waveguide fabrication in lithium-niobo-phosphate glasses by high repetition rate femtosecond laser: route to non-equilibrium material's states, *Optical mater. express*, 2014, vol. 4, no. 6, p. 1197.
4. Fernandez, T., Sakakura, M., Eaton, S., Sotillo, B., Siegel, J., Solis, J., and Miura, K., Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses, *Progress in Mater. Sci.*, 2018, vol. 94, p. 68–113.
5. Игнатьев, А.И., Нашекин, А.В., Неведомский, В.М., Подсви́ров, О.А., Сидоров, А.И., Соловьев, А.П., Усов, О.А. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении. *Журн. техн. физики*. 2011. Т. 81. № 5. С. 75. [Ignatiev, A.I., Nashchekin, A.V., Nevedomsky, V.M., Podsvirov, O.A., Sidorov, A.I., Soloviev, A.P., and Usov, O.A., Formation of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses during electron irradiation, *Technical Physics*, 2011, vol. 56, p. 662.]
6. Gedeon, O., Zemek, J., and Jurek, K., Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2008, vol. 354. no. 12–13, p.1169.
7. Markov, V.A., Manshina, A.A., Povolotskiy, A.V., Sokolov, I.A., Vasileva, A.A., and Olshin P.K., Structure of Lithium Niobium Containing Phosphate Glass Used to Create Optical Phase Elements under the Influence of Femtosecond Laser Radiation, *Glass Phys. and Chem.*, 2015, vol. 41, no. 6, p. 572.
8. Маньшина, А.А., Поволоцкий, А.В., Курушкин, М.В., Соколов, И.А. Формирование оптических фазовых структур в объеме фосфатных стекол за счет термической диффузии, вызванной воздействием фемтосекундного лазерного излучения. *Оптический журн.* 2015. Т. 82. № 2. С. 72. [Manshina, A.A., Povolotskiy, A.V., Kurushkin, M.V., and Sokolov, I.A., The formation of optical phase structures in the volume of phosphate glasses by means of thermal diffusion caused by the action of femtosecond laser radiation, *J. Optical Technol.*, 2015, vol. 82, no. 2, p. 120.]
9. Markov, V.A., Kurushkin, M.V., Povolotskiy, A.V., and Sokolov, I.A., Electrodiffusion of alkali ions in alkali niobophosphate glasses and glass-forming melts, *Inter. J. Appl. Glass Sci.*, 2019, vol. 10, no. 1, p. 69.
10. Markov, V.A., Bozhko, M.A., and Kovalenko, E.K., Ionic Seebeck Effect in Alkali Niobophosphate Glasses, *Key Eng. Mater.*, 2019, vol. 822, p. 818.

11. Petrov, A.V., Markov, V.A., and Sokolov, I.A., Electronic Structure and Ionic Transport in Phosphate Glass with Pyrophosphate Structural Elements, *Key Eng. Mater.* 2019, vol. 822, p. 864.
12. Markov, V.A., Kurushkin, M.V. and Sokolov, I.A., Thermodiffusion of alkali ions in alkali niobophosphate glasses, *Inter. J. Appl. Glass Sci.*, 2021, vol. 12, no. 2, p. 222.
13. Борисова, З.У. *Халькогенидные полупроводниковые стекла*. Л.: Наука, 1983. 344 с. [Borisova, Z.U., *Chalcogenide semiconductor glasses* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1983. 344 p.]
14. Borisova, Z.U., *Glassy semiconductors*, New York: Springer US, 2013, 505 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0851-6>
15. Свиридов, С.И. *Диффузия в оксидных стеклах и расплавах*, СПб.: BBM, 2022. 309 с. [Sviridov, S.I., *Diffusion in oxide glasses and melts* (in Russian), St. Petersburg: BBM, 2022. 309 p.]
16. Мюллер, Р.Л. Электрические свойства стекол. *Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева*. 1963. Т. 8. № 2. С. 197. [Muller, R.L., Electrical properties of glasses, *Russ. J. of the D.I. Mendeleev All-Union Chemical Society*, 1963, vol. 8, no. 2, p. 197.]
17. Мюллер, Р.Л. *Электропроводность стеклообразных веществ*, Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 252 с. [Muller, R.L., et al., *Electrical conductivity of glassy substances* (in Russian), Leningrad: Leningrad University Press., 1968. 252 p.]
18. Мюллер, Р.Л. и др. *Химия твердого тела*, Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. 280 с. [Muller, R.L. et al., *Solid state Chemistry* (in Russian), Leningrad: Leningrad University Press. 1965. 280 p.]
19. Шульц, М.М., Мазурин, О.В. *Современные представления о строении стекол и их свойствах*, Л.: Наука, 1988. 198 с. [Shultz, M.M. and Mazurin, O.V., *Modern ideas about the structure of glasses and their properties* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1988. 198 p.]
20. Шахматкин, Б.А., Шульц, М.М. Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 700–1000°C. *Физика и химия стекла*. 1978. Т. 4. № 3. С. 271. [Shakhmatkin, B.A. and Shultz, M.M., Thermodynamic properties of glass-forming melts of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system in the temperature range 700–1000°C, *Glass Physics and Chemistry*, 1978, vol. 4, no. 3, p. 271.]
21. Шахматкин, Б.А., Шульц, М.М. Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интервале температур 800–1200°C. *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 2. С. 129. [Shakhmatkin, B.A. and Shultz, M.M., Thermodynamic properties of glass-forming melts of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system in the temperature range 800–1200°C, *Glass Physics and Chemistry*, 1980, vol. 6, no. 2, p. 129.]
22. Vedishcheva, N.M. and Wright, A.C., The thermodynamic origin of compositional nanoheterogeneity in glasses, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2017, vol. 58, no. 4, p. 150.
23. Vedishcheva, N.M. and Polyakova, I.G., Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2014, vol. 55, no. 6, p. 225.
24. Бальмаков, М.Д. Структурные единицы Мюллера в методах расчета свойств стекол по их составу. *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 2. С. 136. [Balmakov, M.D., Muller's structural units in methods for calculating the properties of glasses based on their composition, *Glass Physics and Chemistry*, 1980, vol. 6, no. 2, p. 136.]
25. Соколов, И.А. *Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010, 392 с. [Sokolov, I.A., *Glassy solid electrolytes. Structure and the nature of conductivity* (in Russian), St. Petersburg: Polytechnic University Press, 2010. 392 p.]
26. Pronkin, A.A., Murin, I.V., and Sokolov, I.A., Development of the R.L. Muller Model of the Microheterogeneous Structure of Glass and Its Application for Various Glass Types, *Glass Phys. and Chem.*, 2015, vol. 41, no. 1, p. 35.
27. Нараев, В.Н. Влияние “воды” на физико-химические свойства стекол. *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. № 5. С. 499. [Naraev, V.N., The Influence of Water on the Glass Properties, *Glass Phys. and Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, p. 367.]
28. Пронкин, А.А. Об аддитивной электропроводности полищелочных силикатных стекол. *Вестн. ЛГУ, сер. Физика, химия*. 1968. № 10. С. 148. [Pronkin, A.A., On the additive electrical conductivity of polyalkaline silicate glasses, *Vestnik Leningrad State University “Physics, chemistry”*, 1968, no. 10, p. 148.]
29. Пронкин, А.А. Числа переноса и подвижность щелочных ионов в двухщелочных стеклах состава $(\text{Me}'_2\text{O}-\text{Me}''_2\text{O})\cdot 2\text{SiO}_2$. *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. № 5. С. 634. [Pronkin, A.A., Transport numbers and mobility of alkali ions in double-alkali glasses of the composition $(\text{Me}'_2\text{O}-\text{Me}''_2\text{O})\cdot 2\text{SiO}_2$, *Glass Phys. and Chem.*, 1979, vol. 5, no. 5, p. 634.]
30. Мазурин, О.В., Стрельцина, М.В., Швайко-Швайковская, Т.П. *Справочник. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 1. Стеклообразный кремний и двухкомпонентные силикатные системы*, Л.: Наука, 1973. 444 с. [Mazurin, O.V., Streltsina, M.V., and Shvayko-Shvaykovskaya, T.P., Handbook. *Properties of glasses and glass-forming melts. Vol. 1. Glassy silicon and two-component silicate systems* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1973. 444 p.]
31. Bochagina, E.V., Klinkov, V.A., Markov, V.A., Polyakova, V.V., and Sokolov, I.A., The nature of DC conductivity and structural features of glasses of the Ag – As – Se system as materials for photonics and integral optics, *Mater. Phys. and Mechan.*, 2021, vol. 47, p. 344.

УДК 543.424.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА, ИХ СТРУКТУРА И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. О. Л. Грибкова^{a, *}, В. А. Кабанова^a, И. Д. Кормициков^b,
А. Р. Тамеев^a, А. А. Некрасов^{a, **}

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

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: oxgribkova@gmail.com

**e-mail: secp@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 08.08.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Фоточувствительные гибридные слои были получены методом электрохимической полимеризации пиррола и 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) в присутствии водорастворимой натриевой соли окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианината цинка (ZnPc), содержащей 16 ионогенных карбоксилатных групп. Установлено, что процесс электроосаждения гибридных слоев наиболее эффективно идет в гальваностатическом и потенциостатическом режимах на подслое комплекса PEDOT-поли-кислота. Изучены электронная и химическая структура, морфология гибридных слоев полипиррола (PPy), полученных в присутствии ZnPc. Рассмотрены возможные причины того, что измеренные значения фоточувствительности и внешнего квантового выхода генерации носителей заряда в PPy-ZnPc выше в несколько раз, чем в PEDOT-ZnPc.

Ключевые слова: проводящие полимеры, полипиррол, PEDOT, водорастворимый фталоцианин, электрохимическая полимеризация, фоточувствительность, фотогенерация

DOI: 10.31857/S0424857024060053, EDN: PUULBI

ELECTRODEPOSITION OF PHOTSENSITIVE LAYERS BASED ON CONDUCTING POLYMERS AND ZINC PHTHALOCYANINATE, THEIR STRUCTURE AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES

© 2024 O. L. Gribkova^{a, *}, V. A. Kabanova^a, I. D. Kormshchikov^b,
A. R. Tameev^a, and A. A. Nekrasov^{a, **}

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

^bM.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

*e-mail: oxgribkova@gmail.com

Photosensitive hybrid layers were obtained by electrochemical polymerization of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in the presence of water-soluble sodium salt of zinc octa(3',5'-dicarboxyphenoxy) phthalocyaninate (ZnPc) containing 16 ionogenic carboxylate groups. It was found that the process of electrodeposition of hybrid layers most effectively occurs in galvanostatic and potentiostatic modes on the sublayer of the PEDOT-polyacid complex. The electronic and chemical structure and morphology of hybrid layers of polypyrrole (PPy) obtained in the presence of ZnPc were studied. Possible reasons are considered that the measured values of photosensitivity and external quantum yield of charge carrier generation in PPy-ZnPc are several times higher than in PEDOT-ZnPc.

Keywords: conducting polymers, polypyrrole, PEDOT, water-soluble phthalocyanine, electrochemical polymerization, photosensitivity, photogeneration

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем, возникающих при разработке новых фоточувствительных слоев для фотопроводниковых и фотовольтаических устройств, является достижение оптимального соотношения между оптическим поглощением слоя, его проводимостью и толщиной. Чем больше толщина слоя и выше его оптическое поглощение, тем большее число квантов света он может поглотить с образованием электронно-дырочных пар. Однако, если не обеспечить эффективного разделения носителей заряда противоположного знака, они мгновенно рекомбинируют и не дают вклада в фототок. Чем больше толщина слоя, тем выше его электрическое сопротивление и меньше вероятность того, что разделившиеся носители заряда разного знака достигнут противоположных границ фоточувствительного слоя. Кроме того, предпочтительно, чтобы фоточувствительный слой имел биполярную проводимость, т. е., чтобы подвижности положительных и отрицательных носителей заряда в слое были сравнимыми по величине.

Фоточувствительные слои на основе фталоцианинатов (Pc) металлов обладают высоким коэффициентом поглощения $\sim 10^5$ в области 300–400 нм (полоса Core) и 600–700 нм (Q-полоса) и давно используются для разработки фотоэлектрических устройств [1–3]. При этом подвижности носителей заряда в Pc лежат в широком диапазоне значений (от 5×10^{-4} до $20 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) в зависимости от состава молекул и условий формирования твердых слоев пленочного транзистора, в которых были выполнены измерения [4]. К примеру, было показано, как контроль условий формирования слоев фталоцианината цинка позволяет улучшить морфологию слоя [5]. Однако стабильность механических характеристик таких слоев и связанные с ними электропроводность и фотопроводимость оставляют желать лучшего.

Электроосажденные полимерные слои на основе анилина, тиофена, пиррола и их производных обладают хорошими механическими характеристиками и высокой подвижностью дырок, но обычно блокируют транспорт электронов и поэтому используются как дырочно-транспортные слои в органической оптоэлектронике [6].

Гибридные материалы на основе электроосажденных проводящих полимеров и Pc, могут быть образованы по трем механизмам: 1) включение молекулы фталоцианината в качестве звена в цепь проводящего полимера; 2) присоединение фталоцианината к цепи проводящего

полимера с использованием якорной группы; 3) использование фталоцианинов с ионогенными заместителями (карбоксилатными, сульфонатными) в качестве заряд-компенсирующего аниона при электрополимеризации. В последнем случае большое значение имеет строение (заместители макрогетероцикла), число ионогенных групп и природа центрального атома фталоцианинатов.

Электросинтез полипиррола (PPy) можно проводить как в неводной, так и в водной среде [7]. В ранних исследованиях электрополимеризации пиррола (Py) в водной среде [8] содержатся лишь отрывочные сведения об особенностях процесса в присутствии тетрасульфотфалоцианината меди, и полученные в этих условиях слои не были должным образом охарактеризованы. В дальнейшем именно тетрасульфотфалоцианинаты металлов (MPcTS) наиболее часто использовались для иммобилизации в пленках полипиррола в водной среде. В ряде публикаций по электрополимеризации Py в присутствии Pc [9, 10] авторы добавляли ПАВ в водный реакционный раствор для улучшения растворимости макрогетероциклических молекул и создания развитой поверхности для химической сенсорики, что в значительной мере может повлиять на электрические и фотоэлектрические характеристики образующихся слоев, поскольку молекулы ПАВ могут выступать в роли центров захвата и рекомбинации носителей заряда.

Полученные гибридные слои на основе PPy и Pc наиболее часто тестировали в качестве сенсорного материала на аммиак [11, 12], оксиды азота [13, 14]. В последнем случае были использованы диодные структуры состава Pt/PPy-MPcTS/Si с прижимным контактом на границе полимер/Si.

Фотоэлектрохимические характеристики гибридных слоев на основе электроосажденных слоев проводящего полимера саленового типа поли[Ni(Salen)] и ZnPcTS в растворе электролита были исследованы в работе [15].

Таким образом, исследований фотоэлектрических характеристик слоев PPy-Pc в составе органических оптоэлектронных устройств ранее не проводилось. Поэтому целью данной работы было объединение преимуществ проводящих полимеров и фталоцианинов в одном фоточувствительном материале для органической оптоэлектроники.

Ранее [16] нами была изучена электрохимическая полимеризация 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) в присутствии фталоцианината

цинка, содержащего 16 карбоксильных групп, и охарактеризованы полученные полимерные слои. Было показано, что при условии осаждения гибридного полимерного слоя на электрод, покрытый подслоем комплекса поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) с полиэлектролитом, фталоцианинат входит в состав полимерного слоя в качестве комплексного заряд-компенсирующего иона. Было обнаружено, что электросинтез PEDOT в присутствии фталоцианината протекает с заметно более высокой скоростью благодаря темплатному эффекту макрогетероцикла с многочисленными ионогенными группами.

В данной работе подробно рассмотрен процесс электросинтеза в водной среде гибридного полимера на основе РРy и фталоцианината цинка, содержащего 16 карбоксильных групп, особенности морфологии, электронной и химической структуры полученных полимерных слоев, подвижность носителей заряда в них, а также изучены фотоэлектрические характеристики диодных структур на основе этих слоев в сравнении с полученными нами ранее [16] аналогичными гибридными полимерными слоями на основе PEDOT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве водорастворимого фталоцианината нами был использован окта(3',5'-дикарбокси-фенокси)фталоцианинат цинка в виде натриевой соли, структура которого представлена на рис. 1.

Он обладает 16 ионогенными карбоксилатными группами, способными к диссоциации в водной среде и, соответственно, выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в цепи электроактивного

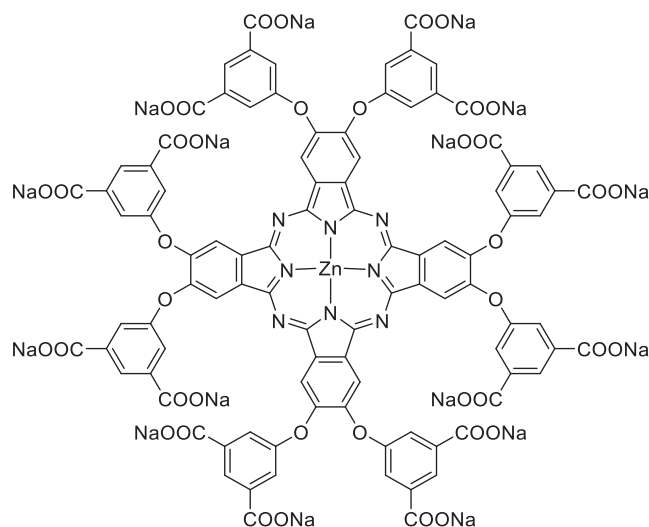


Рис. 1. Структура фталоцианината цинка, использованного в работе.

(проводящего) полимера. Далее данное вещество будет сокращенно именоваться как **ZnPc**.

Синтез ZnPc был проведен по трехстадийной методике, представленной в [17]. Структура комплекса была охарактеризована методами ЯМР и электронной спектроскопии поглощения в водном растворе (полосы, нм: Core – 354; Q1 – 612(слабая); Q2 – 678(сильная) [16]).

Пиррол (Sigma-Aldrich) перегоняли в атмосфере аргона, запаивали под аргоном в ампулы объемом 0.5–0.7 мл, использовали продукт из только что вскрытой ампулы. Раствор фталоцианината в воде требуемой концентрации готовили за день до синтеза. Растворение мономера проводили при интенсивном перемешивании в течение 2 ч в темноте.

Для полимеризации Рy в присутствии ZnPc было выбрано молярное соотношение концентраций 4:1 (0.01 М Рy и 0.0025 М ZnPc), которое обеспечивает заведомый избыток карбоксильных групп (16:4) по сравнению с мономерными звеньями образующихся цепей РРy. Полимеризацию проводили в водной среде в трехэлектродной спектроскоэлектрохимической ячейке на основе 2 см кварцевой кюветы, снабженной специальной тефлоновой крышкой на полупогруженных оптически прозрачных электродах стекло-FTO (оксид олова, допированный фтором) при площади контакта с раствором 1.3 см², а также на FTO-электродах, покрытых электроосажденными подслоями комплексов PEDOT или РРy. В качестве противоиода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Все потенциалы в настоящей работе представлены относительно данного электрода. Электроосаждение проводили в потенциодинамическом (ПД) в диапазоне потенциалов –0.3–1.05 В при скорости развертки 50 мВ/с, потенциостатическом (ПС) при потенциалах 0.8 В, 0.85 В и 1.0 В, и гальваностатическом (ГС) при плотности тока 0.09 мА/см² режимах.

Подслои PEDOT и РРy наносили на оптически прозрачные электроды стекло-FTO в ГС (0.05 (0.1) мА/см²) режиме в водном растворе, содержащем 0.01 М EDOT (0.01 М Рy) и 0.02 М натриевой соли поли-(2-акриламида-2-метил-1-пропансульфоновой) кислоты фирмы “Aldrich”, 15% водный раствор, $M_w \approx 2 \times 10^6$. Натриевую соль (PAMPSNa) получали нейтрализацией поликислоты эквимольным количеством водного раствора NaOH. Электроосаждение подслоя толщиной ~30 нм (по результатам интерферометрии) вели до достижения заряда электрополимеризации 10 мКл/см².

Контроль и регистрацию электрохимических параметров в процессе электрополимеризации EDOT и Ру осуществляли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Нидерланды). Одновременно в процессе синтеза РРу регистрировали *in situ* спектры оптического поглощения со скважностью 2 с в диапазоне 700–950 нм с помощью скоростного сканирующего однолучевого спектрофотометра Avaspec 2048 (Avantes B.V., Нидерланды). Положение коротковолновой границы диапазона регистрации спектров определяется сильным поглощением фона (реакционного раствора) при 678 нм, связанного с присутствием ZnPc. Электронные спектры поглощения полученных слоев на воздухе в области 350–1750 нм снимали на спектрофотометре Shimadzu UV3101PC. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с помощью рамановского конфокального микроскопа Renishaw InVia Reflex при возбуждении 633 нм He–Ne лазером с интенсивностью менее 50 мкВт. Для фокусировки лазерного излучения на образец использовался 20х объектив (диаметр облучаемого пятна составлял ~3 мкм). Образцы устанавливали на неотражающей поверхности столика рамановского микроскопа.

Морфологию поверхности гибридных слоев, полученных в гальваностатическом режиме, проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Enviroscope с контроллером Nanoscope V (Bruker) в полуконтактном режиме.

Подвижность носителей заряда в гибридных фотоактивных слоях РРу–ZnPc или PEDOT–ZnPc (слой А) была измерена в образцах структуры SnO₂/подслой/слой А/MoO₃/Al. Толщины подслоя и слоя А равны 30 и 100 нм соответственно. Слои MoO₃ (толщиной 8 нм) и Al (80 нм) наносили методом вакуумного термического испарения при давлении ~5 × 10^{−6} мм Hg с контролем толщины по кварцевым микровесам. Слой MoO₃ служил в качестве барьера для инжекции электронов из Al-электрода, поэтому вольт-амперная характеристика (ВАХ) образцов была обусловлена инжекционным током дырок.

Значения подвижности дырок μ были рассчитаны на участке ВАХ, соответствующем режиму тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) при полном заполнении ловушек, согласно выражению

$$\mu = \frac{J_{\text{ТОПЗ}} d^3}{\epsilon \epsilon_0 U_{\text{ТОПЗ}}^2},$$

где $J_{\text{ТОПЗ}}$ (А/см²) и $U_{\text{ТОПЗ}}$ (В) – плотность тока и напряжение в режиме ТОПЗ, d (см) – толщина активного слоя, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ (Ф/см) – относительная диэлектрическая постоянная вещества, которую принимали равной 3.5.

Фотоэлектрические характеристики фотоактивных гибридных слоев А были исследованы в образцах диодной структуры SnO₂/подслой/слой А/C₆₀/BCP/Al, где C₆₀ – слой (20 нм) фуллерена в качестве акцептора электронов, BCP – слой (8 нм) 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина, блокирующий транспорт дырок, Al – электрод (80 нм), нанесенные аналогично методом вакуумного испарения.

Фоточувствительность образца Φ (А/Вт) определяли как отношение плотности фототока J (А/см²) к мощности падающего монохроматического излучения W (Вт/см²). Внешнюю квантовую эффективность генерации носителей заряда ϕ (%) определяли как отношение числа носителей заряда, прошедших через слой за единицу времени, к числу поглощенных фотонов за единицу времени $\phi = N_e/N_{\text{ph}}$. Здесь $N_e = J \times t/e$ и $N_{\text{ph}} = W(1 - 10^{-4}) \times (\lambda/hc)$, где e – заряд электрона, h – постоянная Планка, c – скорость света, A – оптическое поглощение слоя на длине волны λ . Измерения фоточувствительности Φ и внешней квантовой эффективности генерации ϕ были выполнены в трех областях спектра: в УФ (405 нм), зеленой (510 нм) и красной (700 нм) области. Источниками освещения служили светодиоды, ток регистрировали с помощью источника/измерителя напряжения/тока Keithley 2401.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электрополимеризации EDOT в присутствии ZnPc был подробно изучен в предыдущей работе [16].

Электрополимеризация пиррола в присутствии фталоцианината ZnPc

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы при попытке осаждения слоя полипиррола (РРу) в присутствии фталоцианина в режиме циклирования потенциала.

Аналогично случаю электрополимеризации EDOT в таких же условиях [16], циклирование потенциала FTO-электрода без подслоя в растворе на основе пиррола (рис. 2а), приводит к постепенному блокированию поверхности электрода продуктами электроокисления фталоцианината

без образования сколь-либо заметного слоя РРy. Анодный пик в области около 0.6 В (рис. 2а), по-видимому, связан с окислением фталоцианината. Поскольку окисление фталоцианината, в случае если он используется в качестве комплексного заряд-компенсирующего аниона при электрополимеризации пиррола, является мешающим процессом, дальнейшего исследования природы этого пика мы не проводили. Использование подслоя РРy-PAMPSNa также не приводит к устойчивому росту гибридного слоя (рис. 2б). Наиболее вероятной причиной является деградация подслоя РРy-PAMPSNa при потенциалах, необходимых для синтеза РРy в данных условиях. Спектрофотометрическое подтверждение этого предположения будет приведено ниже.

РРy был также электроосажден на подслое PEDOT-PAMPSNa, аналогичный использованному при электросинтезе комплекса

PEDOT-ZnPc [16]. В этом случае наблюдается устойчивый рост слоя РРy (рис. 2в). Мы предполагаем, что отсутствие анодного пика окисления фталоцианината при электросинтезе на подслоях (рис. 2б, 2в) свидетельствует о том, что его окисления не происходит, а идет синтез РРy в присутствии комплексного заряд-компенсирующего аниона.

При использовании потенциостатического режима синтеза РРy на FTO-электроде без подслоя при потенциале 1.0 В все же удается получить неравномерную пленку ограниченной толщины (рис. 3а). На подслое РРy-PAMPSNa потенциостатический синтез гибридного слоя РРy-ZnPc (рис. 3б) также идет очень медленно, но с образованием равномерного слоя малой толщины.

Одной из причин медленного роста гибридного слоя РРy-ZnPc на подслое РРy-PAMPSNa может являться деградация подслоя при

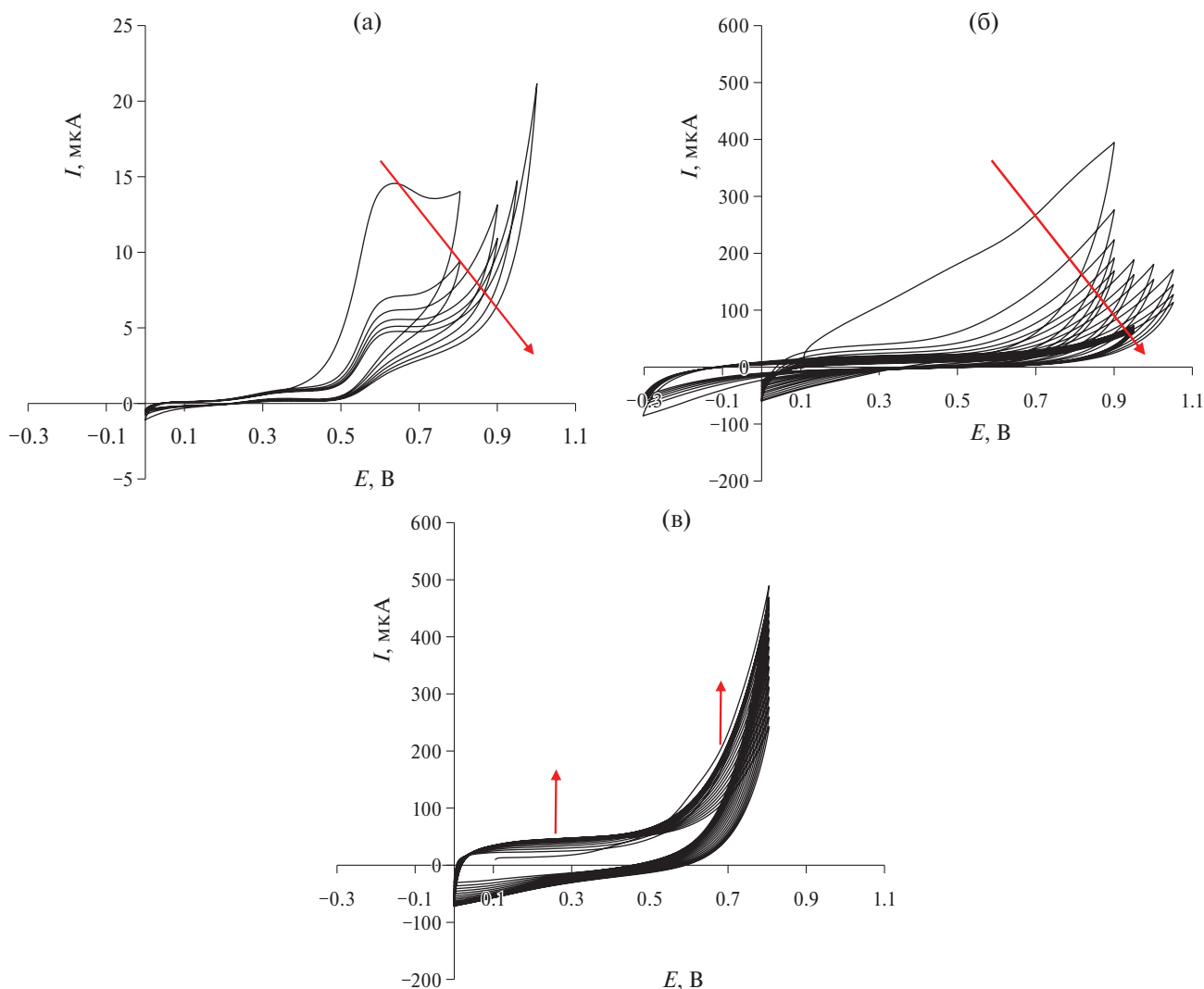


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы при попытке осаждения слоя РРy из водного раствора 0.01М пиррола и 0.0025 М ZnPc на электроде FTO: без подслоя (а); с подслоем РРy-PAMPSNa (б); с подслоем PEDOT-PAMPSNa (в).

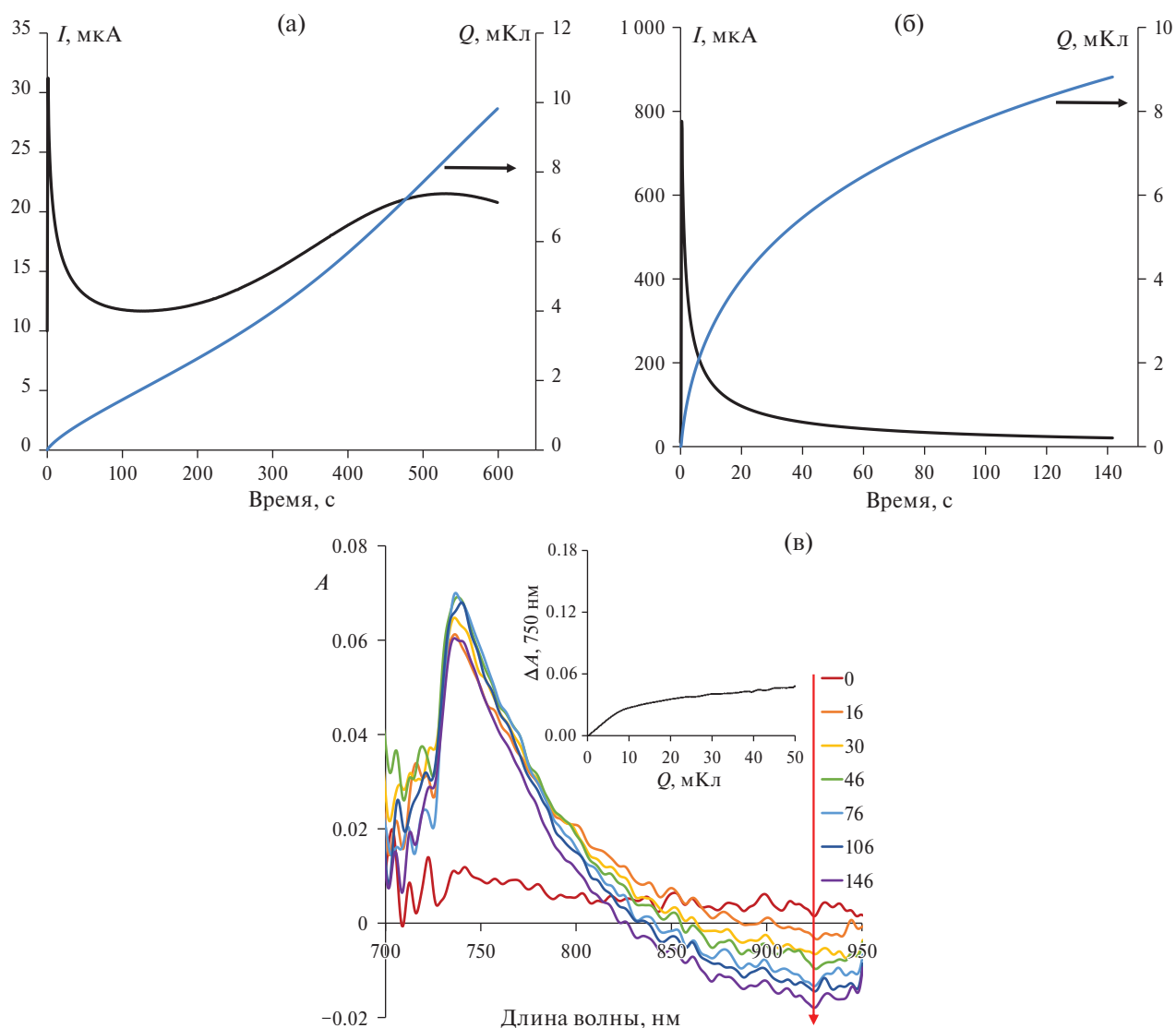


Рис. 3. Динамика изменения тока (I), заряда (Q) и спектров оптического поглощения (A) в процессе ПС-осаждения слоя РРy-ZnPc из водного раствора 0.01 М пиррола и 0.0025 М ZnPc на электроде FTO: (а) без подслоя ($E_{poly} = 1.0$ В); (б) с подслоем РРy-PAMPSNa ($E_{poly} = 0.8$ В); (в) спектры (на вставке: изменение поглощения на 750 нм в зависимости от заряда, пошедшего на электрополимеризацию Рy) в процессе синтеза на подслое (цифры в легенде – время, с, от начала синтеза).

относительно высоких потенциалах синтеза. Это подтверждается данными рис. 3в, на котором представлено изменение спектров оптического поглощения в процессе потенциостатического осаждения слоя РРy-ZnPc. Видно, что на рис. 3в (вставка) рост поглощения пленки практически прекращается после 20 мКл пропущенного заряда (предел вертикальной оси завышен для удобства последующего сравнения). Обращает на себя внимание незначительный рост оптического поглощения в области около 750 нм с последующим небольшим снижением, которое в спектрах РРy (в том числе комплекса РРy-PAMPSNa) характеризует высокопроводящую биполярную форму этого

электроактивного полимера. Наблюдаемое параллельно с ним снижение поглощения в области 900–950 нм часто происходит при деградации РРy вследствие переокисления.

На рис. 4 представлены результаты ПС (а) и ГС (б) электросинтеза РРy в присутствии ZnPc на электродах FTO с подслоем PEDOT-PAMPSNa. Параллельно с электрохимическими измерениями проводили регистрацию спектров оптического поглощения, эволюция которых представлена на рис. 4в, 4г.

На рис. 4в, 4г (вставки) наклоны зависимостей поглощения от заряда имеют линейный характер, причем наклон зависимости для ГС-синтеза намного больше. В случае ГС-синтеза процесс был

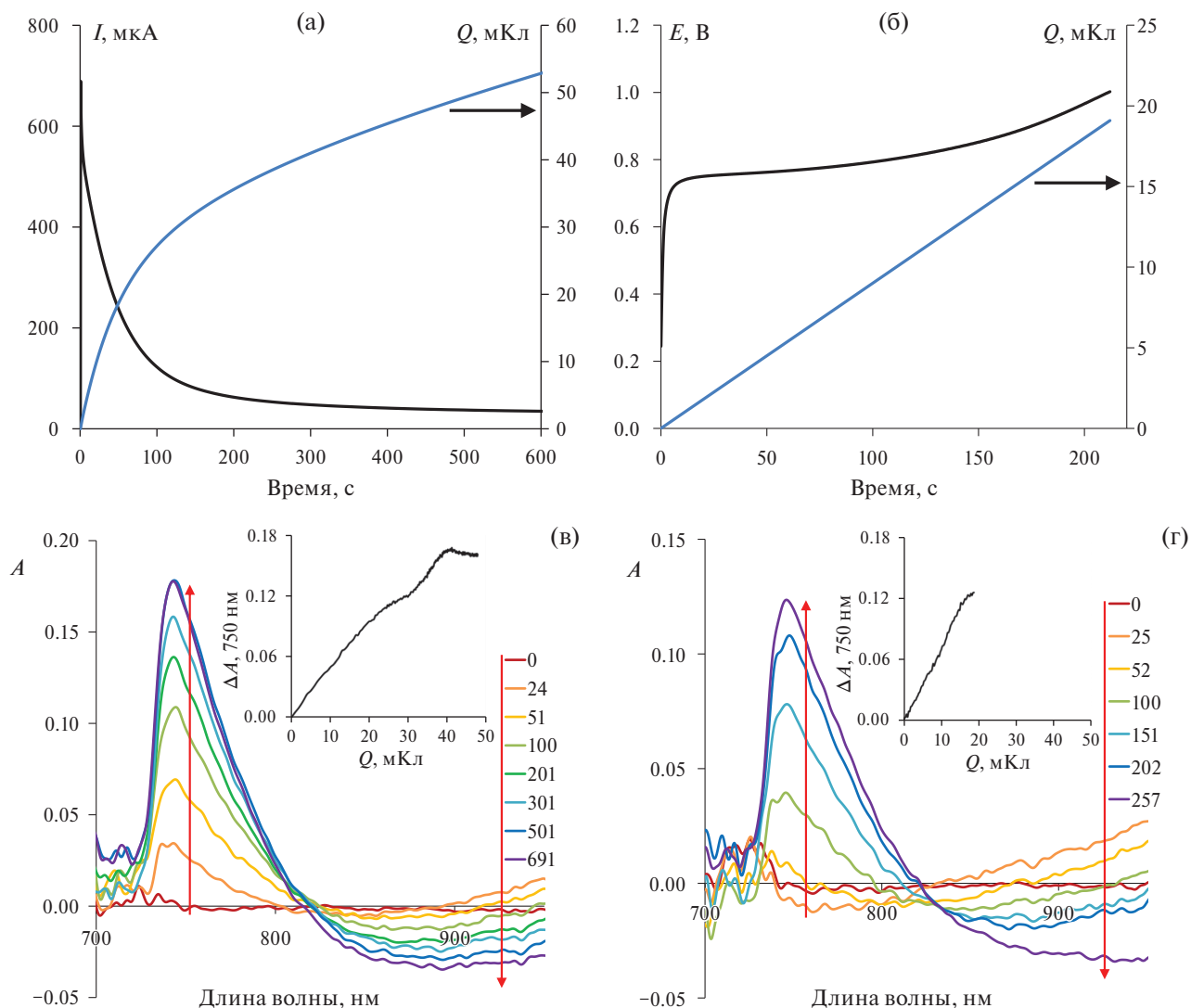


Рис. 4. Динамика изменения тока (I), заряда (Q), потенциала (E) и спектров оптического поглощения (A) в процессе ПС (а, в), $E_{\text{poly}} = 0.85$ В и ГС (б, г), плотность тока 0.09 mA/cm^2 осаждения слоя PPy-ZnPc из водного раствора 0.01 M пиррола и 0.0025 M ZnPs на электроде FTO с подслоем PEDOT-PAMPSNa. На спектрах (в, г) цифры в легенде – время, с, от начала синтеза; на вставках – изменение поглощения на 750 nm в зависимости от заряда, пошедшего на электрополимеризацию Py.

прекращен на более ранней стадии (20 мКл) по причине роста потенциала (рис. 4б). Видно, что в случае использования подслоя PEDOT-PAMPSNa также наблюдается некоторое снижение оптического поглощения в области $900\text{--}950 \text{ nm}$, которое связано скорее с переходом PEDOT в биполяронную форму, поглощающую далее в ближней ИК-области. Поэтому этот процесс не приводит к столь же значительному снижению проводимости подслоя, как в случае деградации слоя PPy-PAMPSNa, и рост поглощения слоя PPy-ZnPc в области около 750 nm в процессе электросинтеза в этом случае гораздо более выражен (вставка на рис. 4г). Таким образом, гибридные слои PPy-ZnPc можно успеш-

но вырастить на электродах FTO с подслоем PEDOT-PAMPSNa.

Характеризация полученных гибридных слоев PPy-ZnPc. Морфология

Морфологию слоев PPy-ZnPc исследовали методом АСМ. Результаты представлены на рис. 5. Образец, полученный на подслое PPy-PAMPSNa (а) характеризуется гладкой, компактной поверхностью с низкой шероховатостью $R_q = 13.7 \text{ nm}$, со средним латеральным размером глобул около 160 nm и высотой $20\text{--}30 \text{ nm}$. По этим параметрам он очень похож на подслои PPy-PAMPSNa ($R_q = 17.7 \text{ nm}$, высота $30\text{--}40 \text{ nm}$) [18]. Иначе говоря, размеры фрагментов при-

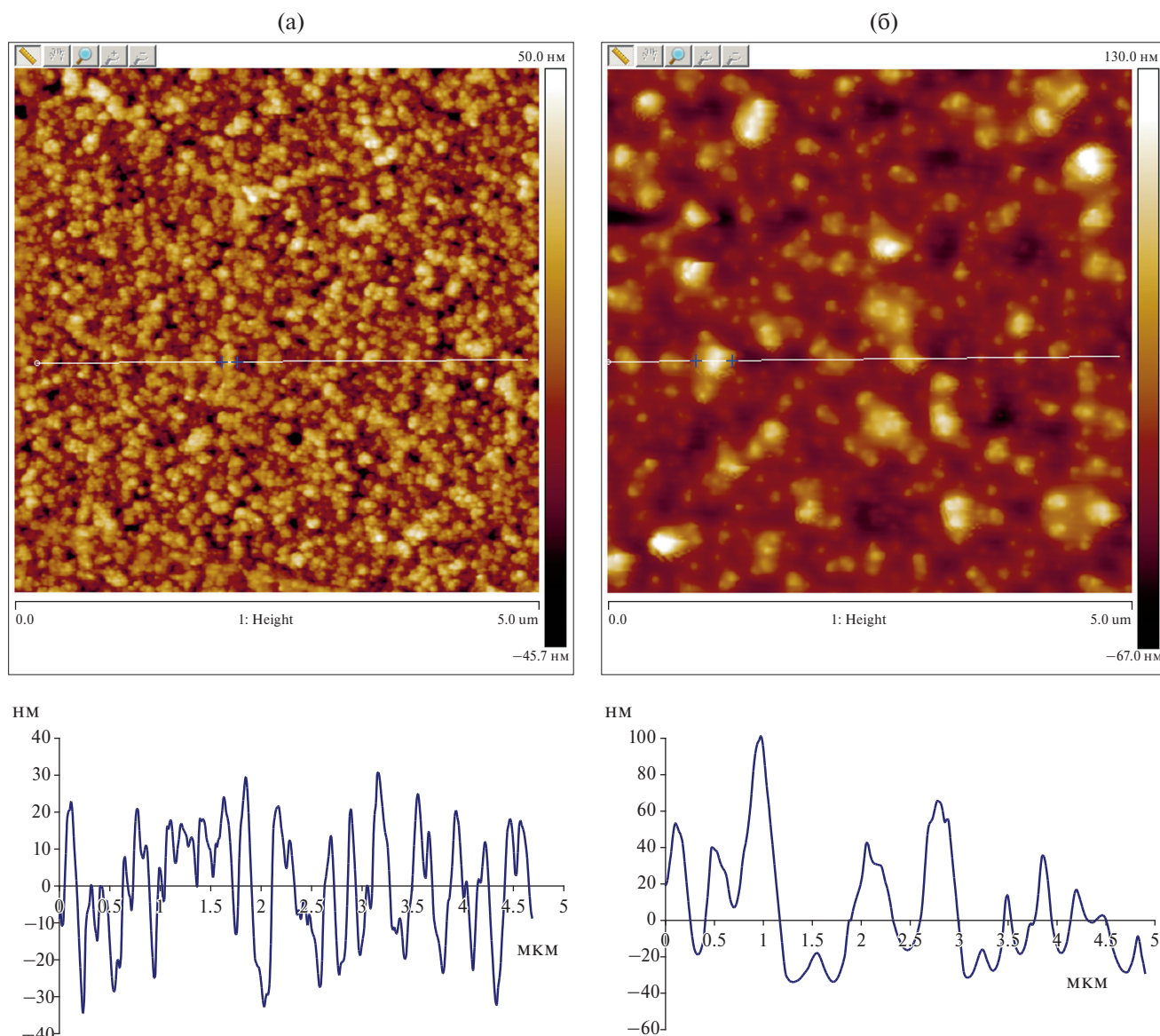


Рис. 5. АСМ-изображения и профили сечения вдоль белых линий образцов РРy-ZnPc, полученных потенциостатической полимеризацией на подслоях РРy-PAMPSNa (а) и PEDOT-PAMPSNa (б).

мерно такие же, но высота их меньше, что может быть связано с более низкой скоростью электроосаждения РРy в присутствии фталоцианината и незначительной толщиной образовавшегося гибридного слоя.

Образец, полученный на подслое PEDOT-PAMPSNa (рис. 5б), характеризуется более высокой шероховатостью $R_q = 23$ нм, его поверхность составлена из двух типов объектов: более крупные — с латеральными размерами 300–400 нм и высотой 50–100 нм и мелкие — размером 100–150 нм и высотой около 30 нм. При сравнении этих значений с типичными для подслоя PEDOT-PAMPSNa [19], необходимо отметить, что в случае гибридного слоя РРy-ZnPc, они

в 1.5–2 раза меньше, что связано с более низкой скоростью роста в присутствии фталоцианината.

Электронная спектроскопия в УФ-видимой и ближней ИК областях

На рис. 6 приведены электронные спектры поглощения гибридного слоя РРy-ZnPc на подслое PEDOT-PAMPSNa (1) и подслоя PEDOT-PAMPSNa (3). Видно, что спектр гибридного слоя имеет форму, схожую со спектром РРy (2), но в нем наблюдается небольшой максимум в области около 700 нм, соответствующий поглощению фталоцианината (678 нм). Резкий рост поглощения в области 1350–1750 нм связан со сложением поглощения подслоя PEDOT и гибридного слоя.

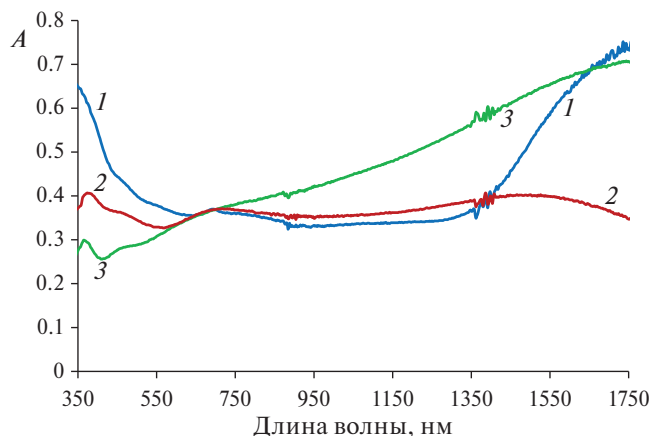


Рис. 6. Спектры поглощения слоев, электроосажденных на FTO электрод: 1 – PPy-ZnPc на подслое PEDOT-PAMPSNa; 2 – PPy-PAMPSNa; 3 – подслое PEDOT-PAMPSNa.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Химическая структура слоев комплекса PPy-ZnPc была исследована методом спектроскопии КР и результаты сравнивали со спектрами специально изготовленных подслоев PPy-PAMPSNa и PEDOT-PAMPSNa увеличенной толщины.

На рис. 7 представлены нормированные спектры КР-образцов пленок PPy-ZnPc на подслое PPy-PAMPSNa и подслоя PPy-PAMPSNa, нанесенных на подложки FTO-стекло. Для удобства сравнения были протестированы различные базы нормирования спектров, но наилучшие результаты были получены при нормировании на интенсивность полосы 986 см^{-1} – валентные колебания C–C в кольце полярной формы PPy. В отличие от случая комплекса PEDOT-ZnPc [16], спектр

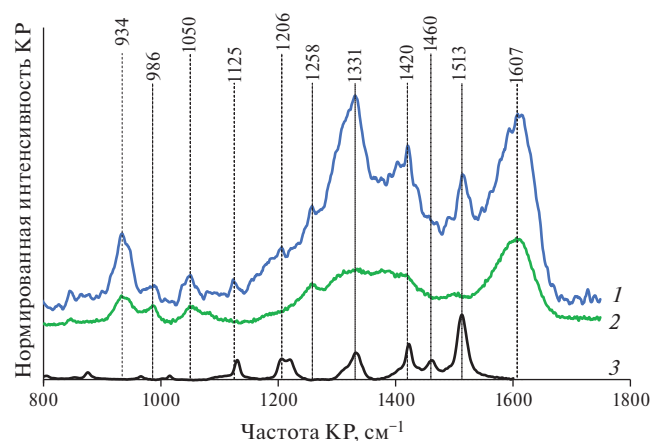


Рис. 7. Нормированные (интенсивность полосы 986 см^{-1}) спектры КР при возбуждении лазером 632 нм образцов, электроосажденных на подложки FTO-стекло: 1 – PPy-ZnPc на подслое PPy-PAMPSNa; 2 – PPy-PAMPSNa. Для сравнения: 3 – произвольно нормированный спектр слоя ZnPC, нанесенного поливом раствора на стекло.

комплекса PPy-ZnPc (кривая 1) слабо напоминает спектр подслоя PPy-PAMPSNa (кривая 2). В нем присутствуют интенсивные полосы, характерные для спектра фталоцианината (кривая 3), см^{-1} : 1125 (валентные C–C и деформационные C–H колебания), 1331 (валентные колебания в пиррольном кольце), 1420 (валентные колебания в изоиндолном кольце), 1513 (валентные колебания C–N в пиррольном кольце) [20, 21]. Положение полос может быть искажено наличием полимерной матрицы PPy. Таким образом, установлено, что фталоцианинат входит в состав гибридного слоя PPy-ZnPc на подслое PPy-PAMPSNa, причем, очевидно, в большем количестве, чем в случае комплекса PEDOT-ZnPc [16]. Кроме того, надо отметить, что в спектре слоя PPy-ZnPc относительный вклад полосы 934 см^{-1} (биполярная форма PPy [22]), по сравнению с полосой 986 см^{-1} (полярная форма PPy [22]), выше, чем в спектре слоя PPy-PAMPSNa.

На рис. 8 представлены нормированные спектры КР-образцов гибридного слоя PPy-ZnPc (1) на подслое PEDOT-PAMPSNa и подслоя PEDOT-PAMPSNa (2), нанесенных на подложки FTO-стекло. В данном случае нормирование спектров проводили на интенсивность полосы 991 см^{-1} – колебания в оксиэтиленовом кольце PEDOT. Спектр гибридного слоя (1) в этом случае гораздо более похож на спектр подслоя PEDOT-PAMPSNa, однако в нем присутствуют некоторые из характерных КР-линий фталоцианината, см^{-1} : 1331 и 1513. Увеличенная интенсивность линий PEDOT в спектре гибридного слоя PPy-ZnPc может быть связана с тем, что длина

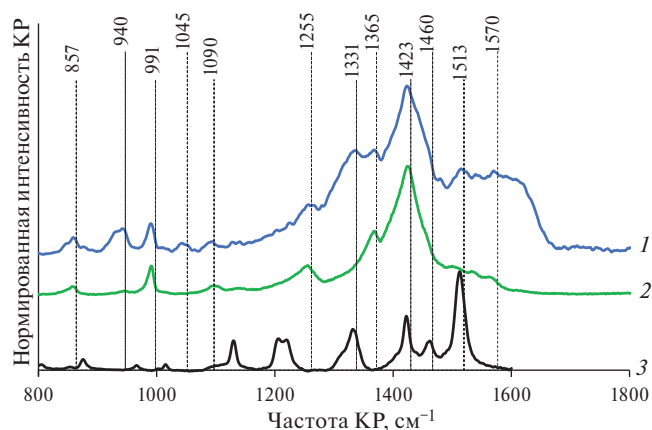


Рис. 8. Нормированные (интенсивность полосы 991 см^{-1}) спектры КР образцов, электроосажденных на подложки FTO-стекло, при возбуждении лазером 632 нм : 1 – PPy-ZnPc на подслое PEDOT-PAMPSNa; 2 – PEDOT-PAMPSNa. Для сравнения: 3 – произвольно нормированный КР-спектр слоя ZnPC, нанесенного поливом раствора на стекло.

волны возбуждающего лазера 632 нм находится близко к максимуму π - π^* -поглощения восстановленной формы комплекса PEDOT-PAMPSNa 611 нм [23]. Это может вызвать явление резонанса, приводящего к увеличению интенсивности КР-линий PEDOT. Таким образом, установлено, что фталоцианин входит в состав гибридного слоя PPy-ZnPc на подслое PEDOT-PAMPSNa.

Фотоэлектрические характеристики

Результаты измерения подвижности дырок в гибридных слоях PPy-ZnPc и PEDOT-ZnPc (слой А) в образцах структуры SnO_2 /подслой/слой А/ MoO_3 /Al представлены в табл. 1. Во всех слоях значения подвижности по порядку величины составляют около $10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, по своим зарядо-транспортным свойствам изученные активные слои пригодны для применения в электронных пленочных устройствах, включая фотовольтаические элементы.

Таблица 1. Подвижность дырок в гибридных слоях А

Состав подслоя/слоя А	Подвижность дырок, $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$
PEDOT-PAMPSNa / PPy-ZnPc	8.3×10^{-4}
PEDOT-PAMPSNa / PEDOT-ZnPc	1.3×10^{-3}

Были измерены фотоэлектрические характеристики активных гибридных слоев (слой А) в образцах диодной структуры SnO_2 /подслой/слой А/ C_{60} /BCP/Al (табл. 2). В используемой структуре в режиме работы фотодиода ZnPc обеспечивает транспорт электронов. При фотовозбуждении образца в полосе поглощения ZnPc в молекуле образуется экситон, который (1) либо сразу распадается с переносом дырки на полимер (PPy или PEDOT), а электрон движется по молекулам ZnPc и переходит на фуллерен, (2) либо мигрирует по молекулам ZnPc до границы раздела со слоем фуллерена, где распадается с переносом электрона на фуллерен, а дырки — на полимер.

Высокая внешняя квантовая эффективность генерации носителей заряда в гибридном слое

на основе PPy относительно слоя на основе PEDOT, вероятно, обусловлена более выгодным взаимным расположением фрагментов цепей PPy и молекул Pc для переноса заряда (дырок) между ними в силу стереохимической комплементарности звеньев Py с пиррольными фрагментами кольца Pc вместе с меньшей разницей между уровнем энергии ВЗМО Pc (-5.17 эВ) и работой выхода PPy (-5.1 эВ) [24], по сравнению с PEDOT (-5.0 эВ) [25]. Фоточувствительность в образце с PPy-ZnPc также выше, чем в PEDOT-ZnPc. Это связано как с более высоким квантовым выходом, так и с тем, что, согласно анализу КР-спектров, ZnPc входит в матрицу PPy в относительно большем количестве, чем в случае матрицы PEDOT. При освещении белым светом (ксеноновая лампа) с $W = 0.1 \text{ Вт/см}^2$ образцы на основе PEDOT-ZnPc показывают $\Phi = 0.013 \text{ А/Вт}$. Эта величина сравнима с фоточувствительностью фотодиодов структуры ITO/PEDOT:PSS/CuPc(60 нм)/ C_{60} (40 нм)/Al ($\Phi \sim 0.04 \text{ А/Вт}$ при $W = 0.1 \text{ Вт/см}^2$ и напряженности поля 10^5 В/см), в которой слой CuPc был приготовлен термическим вакуумным испарением [26]. Таким образом, разработанные нами гибридные слои PPy-ZnPc и PEDOT-ZnPc, формируемые электрохимическим осаждением, показали себя перспективными для создания фотодиодных устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработаны гибридные материалы, сочетающие в себе высокую дырочную проводимость электроосажденных полипиррола и поли-3,4-этилендиокситиофена с фотоэлектрическими свойствами фталоцианината цинка.

Электрохимическими и спектроскопическими методами исследован процесс электрополимеризации пиррола в присутствии фталоцианината цинка, содержащего 16 ионогенных карбоксилатных групп, выступающих в качестве заряд-компенсирующих при формировании полимерной пленки. Показано, что, как и в случае электросинтеза слоев PEDOT-ZnPc,

Таблица 2. Фоточувствительность и внешний квантовый выход генерации носителей заряда в гибридных слоях (слой А) при напряженности электрического поля 10^5 В/см

Состав подслоя/слоя А	Фоточувствительность, А/Вт / внешний квантовый выход, %		
	405 нм	510 нм	700 нм
PEDOT-PAMPSNa / PPy-ZnPc	29.72/16.5	28.94/13.8	2.15/9.3
PEDOT-PAMPSNa / PEDOT-ZnPc	6.46/7.6	8.93/6.2	3.28/1.2

электросинтез гибридных слоев PPy-ZnPc наиболее эффективно проходит на подслое комплекса PEDOT-PAMPSNa в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. При электро-синтезе слоев PPy-ZnPc на подслое PPy-PAMPSNa последний деградирует, замедляя процесс и не позволяя получить слои достаточной толщины.

Методами электронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния исследована электронная и химическая структура гибридных слоев PPy-ZnPc и показано, что ZnPc входит в матрицу PPy в относительно большем количестве, чем в случае матрицы PEDOT, причем содержание поляронных фрагментов PPy в гибридном слое меньше, чем в слое комплекса PPy-PAMPSNa.

Исследования фотоэлектрических характеристик и результаты измерения подвижности носителей заряда показали, что разработанные нами гибридные слои PPy-ZnPc и PEDOT-ZnPc являются перспективными для формирования фотодиодных устройств. При этом структуры на основе слоя PPy-ZnPc обладают более высокой фоточувствительностью и внешним квантовым выходом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Электронные спектры поглощения в УФ-видимой-ближней ИК-областях, спектры комбинационного рассеяния и АСМ-изображения поверхности пленок регистрировали на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00884, раздел по исследованию фотоэлектрических свойств гибридных слоев PPy-ZnPc) и Минобрнауки России (тема ИФХЭ РАН № 122011300052-1, разделы по электросинтезу и исследованию физико-химических свойств гибридных слоев PPy-ZnPc).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симон, Ж., Андре, Ж.-Ж. *Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы*. М.: Мир, 1988. p. 344.
2. Gsänger, M., Bialas, D., Huang, L., Stolte, M., and Würthner, F., Organic Semiconductors based on Dyes

and Color Pigments, *Advanced Mater.*, 2016, vol. 28, no. 19, p. 3615.

<https://doi.org/10.1002/adma.201505440>

3. Ray, A.K., Mukherjee, D., and Sarkar, S., Phthalocyanines: A Class of Organic Photoconductive Materials, *Photoconductivity and Photoconductive Mater.: Fundamentals, Techniques and Applications: Vol. 1 and 2*, 2022, p. 831.
<https://doi.org/10.1002/9781119579182.ch21>
4. Bao, Z., Lovinger, A.J., and Dodabalapur, A., Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors, *Advanced Mater.*, 1997, vol. 9, no. 1, p. 42.
<https://doi.org/10.1002/adma.19970090108>
5. Odintsova, E.G., Petrenko, V.E., Kolker, A.M., and Borovkov, N.Y., Molecular origin of structural defects in the zinc phthalocyanine film, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, vol. 24, no. 33, p. 19956.
<https://doi.org/10.1039/D2CP01221A>
6. Kabanova, V.A., Gribkova, O.L., Tameev, A.R., and Nekrasov, A.A., Hole transporting electrodeposited PEDOT-polyelectrolyte layers for perovskite solar cells, *Mendeleev Commun.*, 2021, vol. 31, no. 4, p. 454.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.005>
7. Истакова, О.И., Конев, Д.В., Медведева, Т.О., Золотухина, Е.В., Воротынцев, М.А. Эффективность процесса электрополимеризации пиррола в различных условиях. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 85.
<https://doi.org/10.1134/S0424857018130248>
8. Qiu, Y.-J. and Reynolds, J. R., Electrochemically initiated chain polymerization of pyrrole in aqueous media, *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, 1992, vol. 30, no. 7, p. 1315.
<https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300709>
9. Muthuraman, G., Shim, Y.-B., Yoon, J.-H., and Won, M.-S., Simultaneous immobilization of cobalt tetrasulfonated phthalocyanine during electropolymerization of pyrrole in presence of surfactants: a study of film morphology and its conductivity, *Synthetic Metals*, 2005, vol. 150, no. 2, p. 165.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.02.002>
10. Singh, V.V., Gupta, G., Sharma, R., Boopathi, M., Pandey, P., Ganesan, K., Singh, B., Tiwari, D. C., Jain, R., and Vijayaraghavan, R., Detection of chemical warfare agent Nitrogen Mustard-1 based on conducting polymer phthalocyanine nanorod modified electrode, *Synthetic Metals*, 2009, vol. 159, no. 19, p. 1960.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.001>
11. Patois, T., Sanchez, J.B., Berger, F., Fievet, P., Segut, O., Moutarlier, V., Bouvet, M., and Lakard, B., Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole – Cobalt phthalocyanine hybrid films, *Talanta*, 2013, vol. 117, p. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.047>
12. Sizun, T., Patois, T., Bouvet, M., and Lakard, B., Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid material, from morphology to ammonia

- sensing, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 48, p. 25246. <https://doi.org/10.1039/c2jm35356c>
13. Nguyen, V.C. and Potje-Kamloth, K., Electrical and chemical sensing properties of doped polypyrrole/gold Schottky barrier diodes, *Thin Solid Films*, 1999, vol. 338, no. 1–2, p. 142. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01060-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01060-8)
 14. Nguyen, Van C. and Potje-Kamloth, K., Electrical and NO_x gas sensing properties of metallophthalocyanine-doped polypyrrole/silicon heterojunctions, *Thin Solid Films*, 2001, vol. 392, no. 1, p. 113. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00837-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00837-9)
 15. Petrov, A.A., Lukyanov, D.A., Копытко, О.А., Novoselova, J.V., Alekseeva, E. V., and Levin, O. V., Inversion of the Photogalvanic Effect of Conductive Polymers by Porphyrin Dopants, *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 6, p. 729. <https://doi.org/10.3390/catal11060729>
 16. Грибкова, О.Л., Кabanova, В.А., Ягодин, А.В., Аверин, А.А., Некрасов, А.А. Водорастворимый фталоцианин с ионогенными группами как молекулярная матрица для электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 711. [Gribkova, O.L., Kabanova, V.A., Yagodin, A.V., et al., Water-Soluble Phthalocyanine with Ionogenic Groups as a Molecular Template for Electropolymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 957.] <https://doi.org/10.1134/S1023193522110076>
 17. Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., and Vicente, M.G.H., Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Medic. Chem.*, 2005, vol. 48, no. 4, p. 1033. <https://doi.org/10.1021/jm049375b>
 18. Gribkova, O.L., Kabanova, V. A., and Nekrasov, A.A., Electrodeposition of thin films of polypyrrole-polyelectrolyte complexes and their ammonia-sensing properties, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, no. 11, p. 3091. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04766-0>
 19. Kabanova, V., Gribkova, O., and Nekrasov, A., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrosynthesis in the Presence of Mixtures of Flexible-Chain and Rigid-Chain Polyelectrolytes, *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 22, p. 3866. <https://doi.org/10.3390/polym13223866>
 20. Lokesh, K.S. and Adriaens, A., Electropolymerization of palladium tetraaminephthalocyanine: Characterization and supercapacitance behavior, *Dyes and Pigments*, 2015, vol. 112, p. 192. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.06.034>
 21. Aroca, R., Dilella, D.P., and Loutfy, R.O., Raman spectra of solid films-I. Metal-free phthalocyanine, *J. Phys. and Chem. Solids*, 1982, vol. 43, no. 8, p. 707. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90235-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90235-9)
 22. Gribkova, O.L., Kabanova, V.A., Iakobson, O.D., and Nekrasov, A.A., Spectroelectrochemical investigation of electrodeposited polypyrrole complexes with sulfonated polyelectrolytes, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 382, p. 138307. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138307>
 23. Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov, A.A., Kabanova, V.A., Tverskoy, V.A., Tameev, A.R., and Vannikov, A.V., Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 409. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.193>
 24. Potje-Kamloth, K., Chemical Gas Sensors Based on Organic Semiconductor Polypyrrole, *Critical Rev. in Analytical Chem.*, 2002, vol. 32, no. 2, p. 121. <https://doi.org/10.1080/10408340290765489>
 25. Zafar, Q., Fatima, N., Karimov, K.S., Ahmed, M.M., and Sulaiman, K., Realizing broad-bandwidth visible wavelength photodiode based on solution-processed ZnPc/PC71BM dyad, *Optical Mater.*, 2017, vol. 64, p. 131. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.12.001>
 26. Nath, D., Dey, P., Joseph, A.M., Rakshit, J.K., and Roy, J.N., CuPc/C60 heterojunction for high responsivity zero bias organic red light photodetector, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. and Processing*, 2020, vol. 126, no. 8, p. 627. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03806-w>

УДК 54.165:546.161:546.812/.817:543.429.23:544.034

СИНТЕЗ, ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИФТОРИДОВ ОЛОВА И СВИНЦА ПО ДАННЫМ ЯМР ^{19}F И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. А. Б. Слободюк^{a, *}, И. А. Телин^a, М. М. Полянцев^a,
Н. Ф. Уваров^b, В. Я. Кавун^{a, **}

^aИнститут химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ampy@ich.dvo.ru

**e-mail: kavun@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Методами ЯМР ^{19}F и импеданса изучены ионная подвижность и электропроводность в композитах и соединениях эвтектического и близких составов, полученных различными способами в системе $\text{PbF}_2\text{—SnF}_2$. Рассмотрены этапы трансформации спектров ЯМР ^{19}F полученных образцов, их связь с видами ионных движений и возможные факторы, оказывающие влияние на величину ионной проводимости. Установлено, что в состав большинства композитов входит флюоритовая фаза, обладающая высокими значениями ионной подвижности и проводимости. В области, близкой к эвтектической, был впервые получен однофазный образец со структурой флюорита. Величина удельной проводимости полученной фазы (5×10^{-3} См/см при 390 К) позволяет рассматривать последнюю в качестве основы для получения функциональных материалов.

Ключевые слова: композиты, твердые растворы, ионная подвижность, ионная проводимость, спектры ЯМР ^{19}F , РФА, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857024060061, EDN: PUQMXN

SYNTHESIS, IONIC MOBILITY AND CONDUCTIVITY OF COMPOSITES OF TIN AND LEAD DIFLUORIDES BY ^{19}F NMR AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY DATA

© 2024 A. B. Slobodyuk^{a, *}, I. A. Telin^a, M. M. Polyantsev^a,
N. F. Uvarov^b, and V. Ya. Kavun^{a, **}

^aInstitute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

^bInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: ampy@ich.dvo.ru

**e-mail: kavun@ich.dvo.ru

Ionic mobility and conductivity of eutectic composites and compounds of the close composition obtained in $\text{PbF}_2\text{—SnF}_2$ system by different pathways were studied by means of ^{19}F NMR and impedance methods. The stages of transformation of the ^{19}F NMR spectra of the obtained samples, their connection with the types of ionic movements and possible factors influencing the value of ionic conductivity were considered. It has been established that the composition of most composites includes a fluorite phase, characterizing by high values of ionic mobility and conductivity. In a region close to the eutectic, a single-phase sample with a fluorite structure was obtained for the first time. The value of the specific conductivity of the resulting phase (5×10^{-3} S/cm at 390 K) allows us to consider the latter as the basis for obtaining functional materials.

Keywords: composites, solid solutions, ionic mobility, ionic conductivity, ^{19}F NMR spectra, XRD, impedance spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для создания химических источников тока, химических сенсоров и других твердотельных электрохимических устройств. К числу таких электролитов относятся многие из фтористых соединений свинца(II) и олова(II). Это объясняется высокой поляризуемостью указанных металлов, а также наличием у них стереохимически-активной неподеленной электронной пары.

Одним из путей увеличения ионной проводимости является формирование композитов мелкокристаллических фаз из расплава эвтектического состава с образованием сростков кристаллов нескольких фаз с сильно развитой межфазной поверхностью [1, 2]. Наличие большого количества структурных дефектов на границе раздела фаз приводит к улучшению ионной подвижности в этой области и повышению общей ионной проводимости материала [3]. Другим способом увеличения межфазной поверхности является механическая активация. Так, композиты составов $\text{SnF}_2\text{—PbF}_2$ и $2\text{SnF}_2\text{—NH}_4\text{F}$ полученные твердофазным способом обладают рекордно высокой проводимостью уже при комнатной температуре (1.3×10^{-3} и 1.9×10^{-4} См/см) [4]. В рамках исследования твердых растворов составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ механохимическим способом был синтезирован образец $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{F}_2$ (PbSnF_4) [5], обладающий проводимостью 3×10^{-2} См/см при комнатной температуре. Проводимость PbSnF_4 , синтезированного методом сплавления дифторидов, составляет 10^{-3} См/см [6]. При образовании композитов SnF_2 с фторидами щелочных металлов может происходить как улучшение, так и ухудшение ионной проводимости на один порядок величины в зависимости от природы и концентрации щелочного металла [7]. Изменение электропроводности связано как с эффектом границ зерен, так и с образованием твердых растворов на основе SnF_2 [8]. Исследования системы $\text{PbF}_2\text{—SnF}_2$ [9, 10] показали, что область существования флюоритовых твердых растворов на основе PbF_2 простирается до состава $70\text{PbF}_2\text{—}30\text{SnF}_2$, а смесь $90\text{SnF}_2\text{—}10\text{PbF}_2$ соответствует эвтектической точке. Применение механохимического синтеза позволяет получать твердые растворы в более широком диапазоне составов [5, 11]. Твердые растворы на основе PbF_2 обладают высокой электропроводностью [12, 13], которая монотонно возрастает с ростом концентрации SnF_2 , достигая величины 8×10^{-3} См/см при 100°C , что

уступает, впрочем, электропроводности PbSnF_4 . По данным [14], дифторид олова практически не образует твердых растворов, хотя, по данным [8], был получен твердый раствор SnF_2 с фторидом лития. В рамках настоящей работы методами ЯМР ^{19}F и импеданса были исследованы ионно-транспортные свойства эвтектических композитов в системе $\text{SnF}_2\text{—PbF}_2$, синтезированных различными способами, а также свойства впервые полученной флюоритовой фазы состава $16\text{PbF}_2\text{—}84\text{SnF}_2$ ($20\text{PbSnF}_4\text{—}80\text{SnF}_2$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные эвтектические композиты E1–E3 представляли собой термически обработанные смеси 90 мол.% SnF_2 с 10 мол.% PbF_2 , соответствующие эвтектической точке. Образец E1, полученный измельчением смеси исходных фторидов в агатовой ступке в атмосфере сухого инертного газа (N_2), был помещен в герметичный тefлоновый реактор, который затем нагревался до 225°C для полного расплавления фторида олова и выдерживался при заданной температуре 1 ч, затем выдерживался в течение часа при 180°C и в течение 3–4 ч охлаждался до комнатной температуры. Для синтеза образца E2 смесь исходных фторидов плавилась в стеклоуглеродном тигле в перчаточном боксе, заполненном сухим азотом, при температуре в печи около 700°C в течение 5 мин, после чего тигель вынимали из печи и давали самопроизвольно остыть до комнатной температуры. Синтез образца E3 отличался тем, что расплав после вынимания из печи подвергался закалке.

Образцы флюоритовой модификации получали с применением механохимического метода. Образец MC1, состав которого соответствует 16 мол.% PbF_2 и 84 мол.% SnF_2 , получали из тетрафторидостанната свинца и дифторида олова (соотношение реагентов 20 к 80 мол.%) в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premium Line при скорости вращения 800 об./мин в течение 5 ч. Для синтеза использовались размольные емкости и рабочие тела из диоксида циркония, соотношение массы шаров к массе реагентов составляло 7 к 1. Образец MC2 был получен тем же способом, но соотношение исходных дифторидов составляло 10 мол.% PbF_2 и 90 мол.% SnF_2 .

PbSnF_4 синтезировали, опираясь на опубликованные в литературе подходы, прямой реакцией $\alpha\text{-PbF}_2$ марки “ос.ч.” и водного раствора SnF_2 . Молярное отношение фторидов олова и свинца составляло 4 к 1. Однако при применении

методики, описанной в [15, 16], в продукте реакции присутствуют следы α -формы дифторида свинца. Применение методики синтеза, описанной в работе [17], в которой используется α - PbF_2 и раствор SnF_2 , дало тот же результат — на дифрактограмме присутствовали следы ромбического дифторида свинца. Однофазный образец был получен путем проведения синтеза в планетарной мельнице для ускорения диффузии через слой готового продукта. Реакция велась при скорости 100 об./мин в течение часа. Полученный продукт промывался на воронке Бюхнера деионизированной водой, подкисленной небольшим объемом плавиковой кислоты. Дифрактограмма полученного таким образом тетрафторидостанната свинца, использовавшегося в дальнейшем для синтеза образца MC1, соответствовала моноклинной фазе α - PbSnF_4 (рис. 1).

Фазовый состав исходных веществ и продуктов реакции контролировался методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Спектры ЯМР ^{19}F записывали на мультитядерном цифровом спектрометре Bruker AV-300 ($B_0 = 7.05$ Тл) в диапазоне температур 150–500 К. Образец помещался в кварцевую ампулу внешним диаметром 5 мм. Точность установки температуры составляла ± 2 К. Расчет вторых моментов M_2 (в кГц^2), измерение полуширины (в кГц), разложение на компоненты спектров ЯМР методом наименьших квадратов проводили с помощью самостоятельно разработанной программы. Величины интегральных интенсивностей компонент спектров ЯМР ^{19}F измеряли с ошибкой не более 3%. Величины химических сдвигов ХС, (в м. д.) измеряли относительно внешнего эталона CFCl_3 с ошибкой не более 1 м. д. Положение сигнала эталона измерялось в отдельном эксперименте. Энергию активации (E_a , в эВ) диффузионных движений определяли из температур начала диффузионного сужения спектра (T_c , К) с применением формулы Уо–Федина $E_a = 0.0016T_c$ [18].

Проводимость исследуемых образцов была изучена на таблетках, спрессованных под давлением 400 МПа вместе с впрессованными серебряными электродами. Измерения электропроводности проводились по двухэлектродной схеме в вакууме 5×10^{-2} мм рт. ст. в интервале 300–500 К на переменном токе с помощью прецизионного измерителя LCR-параметров HP-4284A в области частот 20 Гц — 1 МГц. Температура изменялась ступенчатым образом и контролировалась с помощью терморегулятора “Термодат 11Е”. Измерения

проводились в изотермическом режиме, перед каждым измерением образец выдерживался при заданной температуре в течение 15 мин. Объемное сопротивление образца определяли методом комплексного импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы синтезированных образцов (E1–E3, MC1, MC2, рис. 1) содержали пики фаз α - SnF_2 , β - SnF_2 , β - PbF_2 , отличаясь только относительными интенсивностями рефлексов. В частности, рефлекс, отвечающий структуре флюорита, присутствовал в дифрактограммах всех перечисленных образцов за исключением E1. Следует отметить, что часть пиков рентгенограм-

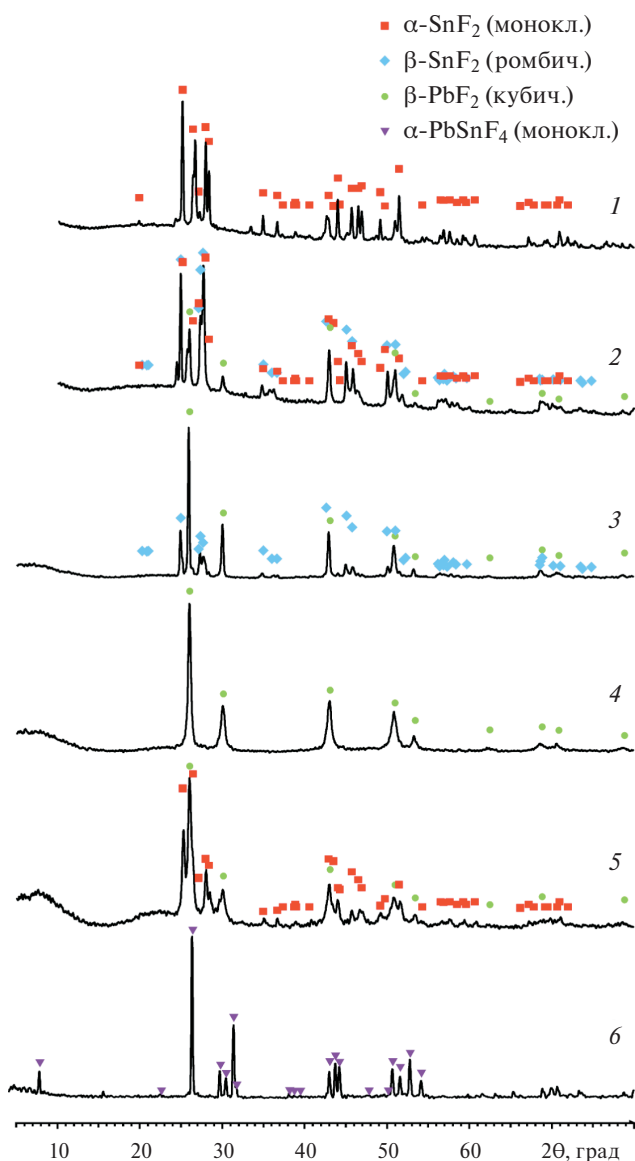


Рис. 1. Рентгенограммы исследованных образцов. 1–3: образцы E1 – E3, 4, 5 – образцы MC1 и MC2, 6 – α - PbSnF_4 .

мы α - PbSnF_4 практически совпадает с пиками β - PbF_2 , однако рефлексы, характерные именно для α - PbSnF_4 , на дифрактограммах отсутствовали. Для образца МС1 была получена дифрактограмма флюорита, практически не содержащая дополнительных рефлексов, а на рентгенограмме образца ЕЗ пики β - PbF_2 преобладали. Для образца МС2 наряду с флюоритовой фазой на дифрактограмме присутствовали рефлексы, характерные для моноклинной модификации SnF_2 . Рентгенограммы обоих образцов отличаются уширением рефлексов, характерным для механосинтезированных соединений и твердых растворов.

Форма спектров ЯМР ^{19}F фторидных соединений, содержащих двухвалентное олово, при низких температурах определяется анизотропией магнитного экранирования всех позиций ионов фтора и диполь-дипольными взаимодействиями ядер фтора. Первый из вкладов практически отсутствует для β - PbF_2 , спектр которого, как и спектр CaF_2 , описывается функцией Абрагама [19]. Спектры остальных из исследованных соединений и композитов могут быть описаны

сверткой гауссовой функции с функцией Бломбергена — Роуланда [20] (рис. 2) с параметрами $\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{\perp}$, $\delta_{33} = \delta_{\parallel}$. Для этого частного случая нормированная функция интенсивности линии ЯМР (без наложения свертки) имеет достаточно простой вид:

$$I(\delta) = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{(\delta_{\perp} - \delta_{\parallel})(\delta_{\perp} - \delta)}}, & \text{если } \delta_{\parallel} \leq \delta \leq \delta_{\perp} \\ 0 & \text{в другом случае} \end{cases}$$

Из однофазных соединений наибольшая анизотропия $\Delta\delta = \delta_{\perp} - \delta_{\parallel}$ наблюдается в спектре SnF_2 (рис. 2, табл. 1). Для PbSnF_4 (рис. 3) наблюдается средняя величина анизотропии, равная 133 м. д. Спектры ЯМР композитов, содержащих по данным РФА фазы флюорита и SnF_2 , имеют промежуточные значения $\Delta\delta$. Можно отметить, что варьирование величины анизотропии в исследованных соединениях обусловлено главным образом изменениями величины $\delta_{\parallel}$, обычно определяющейся диамагнитным вкладом в экранирование и изменяющейся незначительно [21].

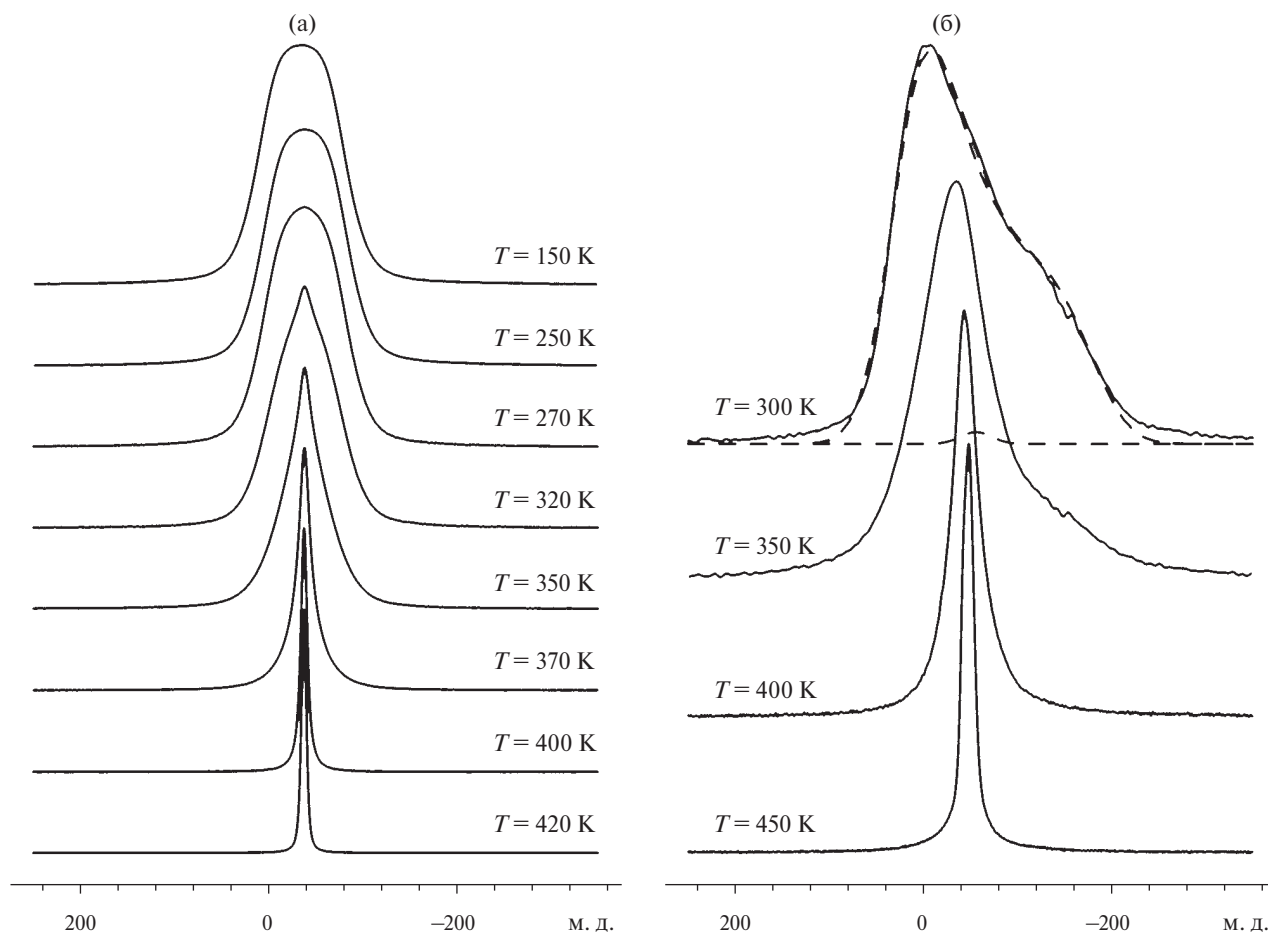


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F модельных образцов β - PbF_2 (а) и SnF_2 (б) при разных температурах. Разложение одного из спектров на компоненты, описываемые функциями Бломбергена—Роуланда и Гаусса (б, пунктир).

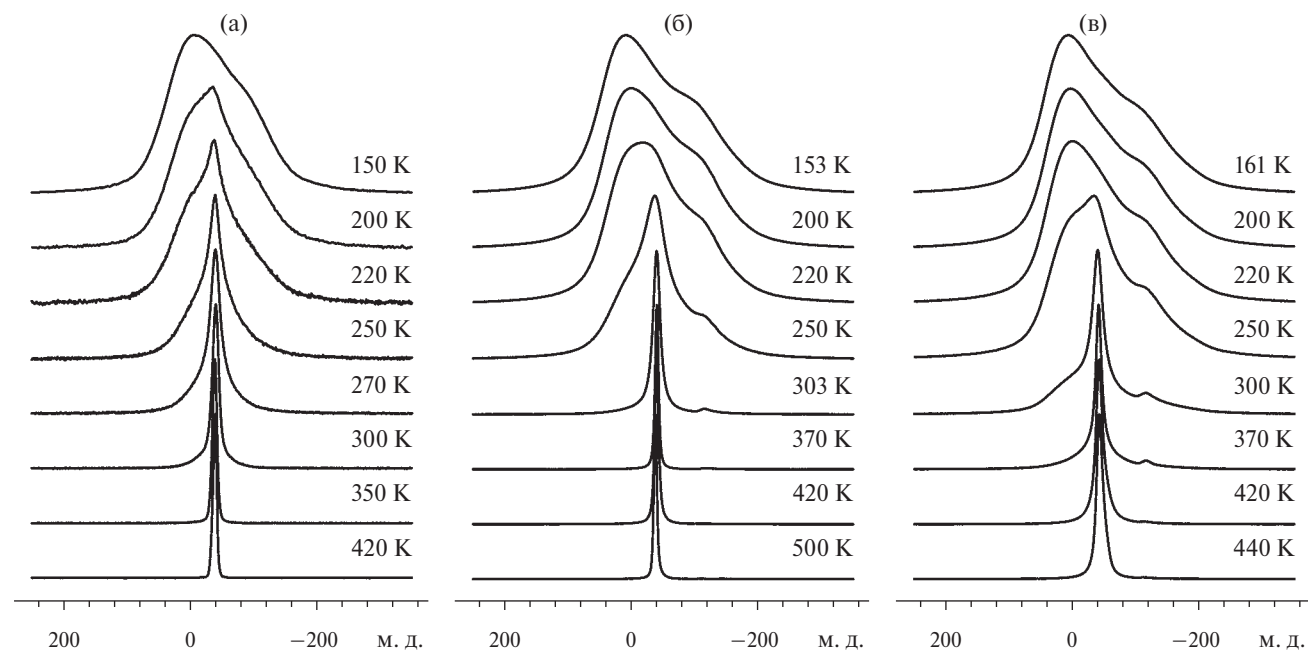


Рис. 3. Трансформация спектров ЯМР ¹⁹F образцов PbSnF₄ (а) и флюоритовых фаз MC1 и MC2 (б, в) при вариациях температуры.

Таблица 1. Параметры спектров ЯМР ¹⁹F исследованных соединений и композитов

Образец	$\delta_{\perp}$, м. д.	$\delta_{\parallel}$, м. д.	$\Delta\delta$, кГц	$M_{1\infty}$, м. д.	$\Delta\nu_{\infty}$, кГц
β -PbF ₂	—			–38	1.8
β -SnF ₂	16	–181	197	–48	4.4
β -PbSnF ₄	7	–126	133	–39	1.7
E1	16	–150	166	–43	2.3
E2	25	–172	197	–39	1.8
E3	22	–166	188	–41	2.5
MC1	20	–144	164	–39	1.6
MC2	15	–148	163	–45	3.7

Примечание. $\delta_{\perp}$, $\delta_{\parallel}$, – компоненты тензора магнитного экранирования в состоянии “жесткой решетки”; $\Delta\delta$ – анизотропия магнитного экранирования, $M_{1\infty}$ – положение центра тяжести спектра при диффузии, $\Delta\nu_{\infty}$ – полуширина спектра при диффузии.

Изменения спектров ЯМР ¹⁹F β -PbF₂ и SnF₂ с температурой (рис. 2) связаны с их сужением и трансформацией к симметричной форме, что обусловлено усреднением диполь-дипольных взаимодействий и анизотропии магнитного экранирования (во втором случае) ядер фтора. Вид температурных изменений спектров свидетельствует о том, что ионы фтора в этих соединениях образуют динамически-однородную систему и характеризуются одной энергией активации. Начало спектральной трансформации для β -PbF₂ и SnF₂ имеет место при комнатной тем-

пературе, что соответствует энергии активации диффузии равной 0.48 эВ.

Для большей части образцов можно выделить в общем случае три этапа температурной трансформации спектра ЯМР ¹⁹F (рис. 3, 4). На первом этапе, на фоне исходного асимметричного спектра в его центре тяжести регистрируется узкий симметричный сигнал, ширина которого постепенно уменьшается до 2.5–3 кГц. Температура появления узкого сигнала в спектре PbSnF₄ составляет 170 К, что соответствует энергии активации 0.27 эВ. Для образцов E1 и MC1 эти температуры равны 200 и 220 К (0.32 и 0.35 эВ). Двухкомпонентная форма спектров этой группы образцов в переходной области свидетельствует о динамической неоднородности фторидной подсистемы – присутствии нескольких неэквивалентных позиций фтора в структуре образца, либо наличии фаз, энергия активации движений ионов фтора в которых различная. Следует отметить, что различия в температурах начала спектральной трансформации, достаточно заметные на спектрах, практически не отражаются на ходе температурной зависимости второго момента в области низких температур (рис. 5).

Второй этап трансформации спектра ЯМР ¹⁹F связан с преобразованием основной широкой асимметричной компоненты спектра в симметричный сигнал. Этот этап начинается при температурах 250–350 К и в зависимости от состава образца заканчивается к 300–370 К. Спектры

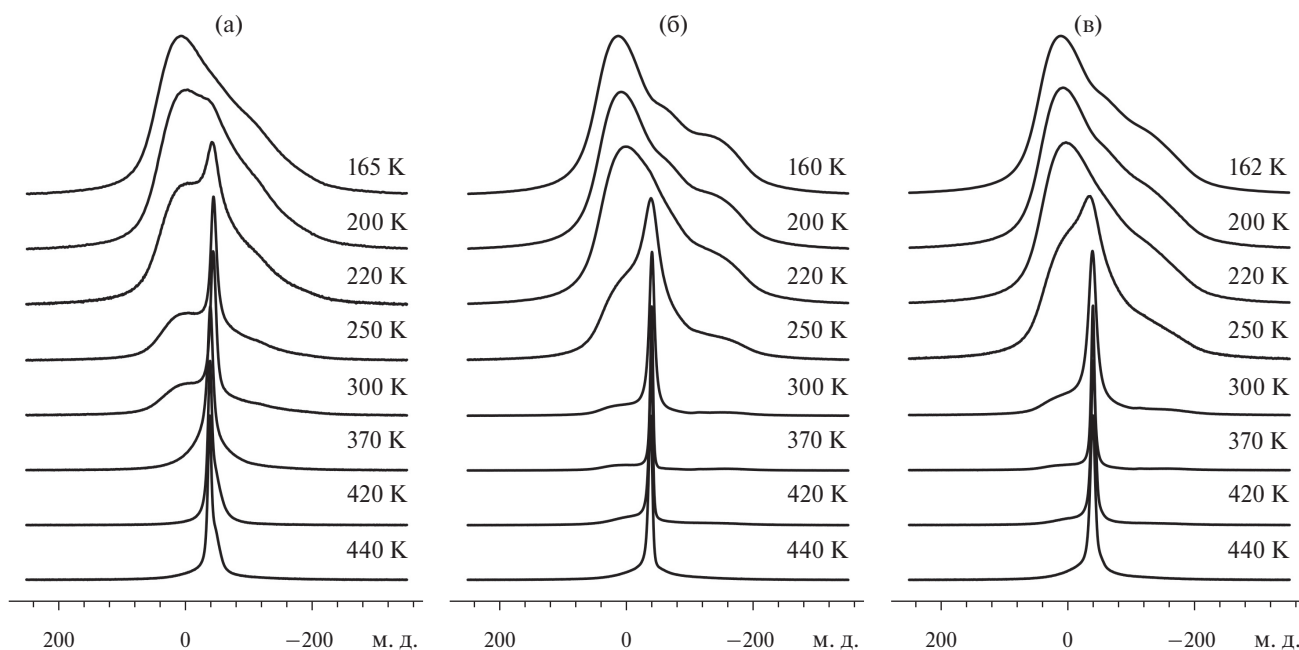


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F эвтектик E1–E3 (а–в) при разных температурах.

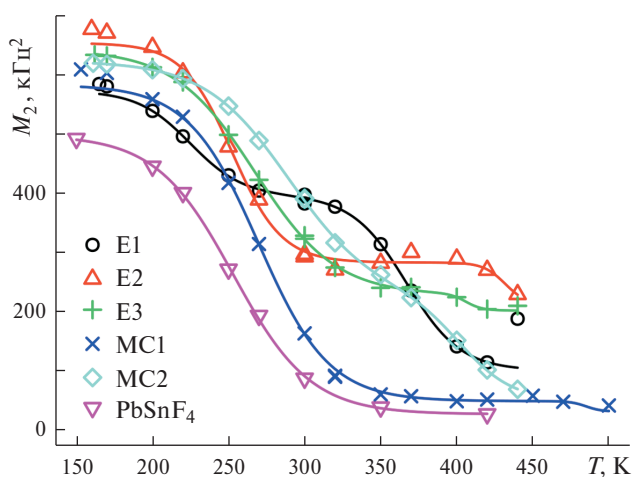


Рис. 5. Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F исследованных образцов.

ЯМР при этих температурах состоят из узкого (полуширина 1.8 кГц) сигнала лоренцевой формы с ХС $-39 \dots -41$ м. д. и широкого сигнала при $-48 \dots -50$ м. д., имеющего лоренцевую форму для образца E1 и асимметричную форму, аналогичную форме низкотемпературных спектров образцов E2 и E3. Доля неподвижных ионов при 420 К составляет 38, 32 и 16% от общего числа ионов фтора для образцов E1, E2 и E3 соответственно.

Третий этап трансформации спектра, на котором практически все ионы фтора образца переходят к движениям с корреляционными частотами выше 10^4 Гц, наблюдается между 420 и 440 К. Следует отметить, что наличие при 420 К

маломобильных ионов фтора нехарактерно ни для одной из определенных РФА-фаз.

Положение диффузионно-суженного сигнала в спектрах, записанных при соответствующих повышенных температурах $M_{1\infty}$ (табл. 1), может в некоторой степени свидетельствовать о фазовом составе композитов. В данном случае анализ осложняется тем, что, как можно видеть из табл. 1, PbF_2 , кубическая флюоритовая фаза MC1 и PbSnF_4 характеризуются близкими значениями $M_{1\infty}$ и только для SnF_2 эта величина существенно отличается. Можно также заметить, что для тех композитов, для которых характерны большие по модулю отрицательные значения $M_{1\infty}$ (E1, E3, MC2), как и для SnF_2 , имеют место и большие значения полуширины при высокой температуре и, следовательно, ионные движения в них являются менее интенсивными. Таким образом, по данным ЯМР, образцы E2 и MC1 являются наиболее перспективными с точки зрения получения материалов с высокой корреляционной частотой ионных движений, а по данным РФА, интерес представляют образцы с преобладанием флюоритовой фазы MC1 и E3.

Различия в диффузионном поведении исследованных образцов наглядно видны на графике температурных изменений второго момента линии ЯМР (рис. 5). Для образца E1 процесс перехода фтора к диффузии является двухступенчатым – в интервале 165–250 К наблюдается первый этап уменьшения второго момента спектра, связанный с появлением в его центре при температуре 200 К узкой компоненты. Второй этап сужения

спектра имеет место в интервале 320–420 К и заключается в усреднении тензора магнитного экранирования ядер фтора, соответствующего асимметричной компоненте спектра, до изотропного. Интервал температур перехода от жесткой решетки к диффузии части ионов фтора для образцов E1, E2 и MC1 типичен для обычно наблюдающегося для образцов со структурой флюорита [22] и составляет около 150 К, что свидетельствует о том, что указанный процесс может быть описан одной энергией активации.

Узкая компонента в центре спектров ЯМР образцов E2, E3 и MC2 появляется только при 250 К ($E_a = 0.40$ эВ). Приблизительно при этой же температуре начинается и трансформация асимметричной компоненты спектра, вследствие перехода соответствующей части ионов фтора к диффузии. Для этих образцов интервалы изменения ширины спектра увеличены до 200 и 250 К

соответственно, свидетельствуя о большей дисперсности системы и наличии областей с различными энергиями активации диффузионного движения. Наличие примесей в образцах E2 и E3 приводит к более высоким значениям второго момента спектров ЯМР ^{19}F при выходе на плато при 350–400 К.

Для исследования проводимости образцов использовали метод импедансной спектроскопии в области частот переменного поля 20 Гц – 1 МГц. Для этого при каждой температуре были получены годографы импеданса (графики Найквиста), которые теоретически описывали в рамках эквивалентных электрических схем. Типичный вид годографов импеданса, полученных при температуре 50°C, представлен на рис. 6. На всех годографах присутствуют две области – полуокружность в области высоких частот и практически прямая линия в области низких частот. Импеданс такого

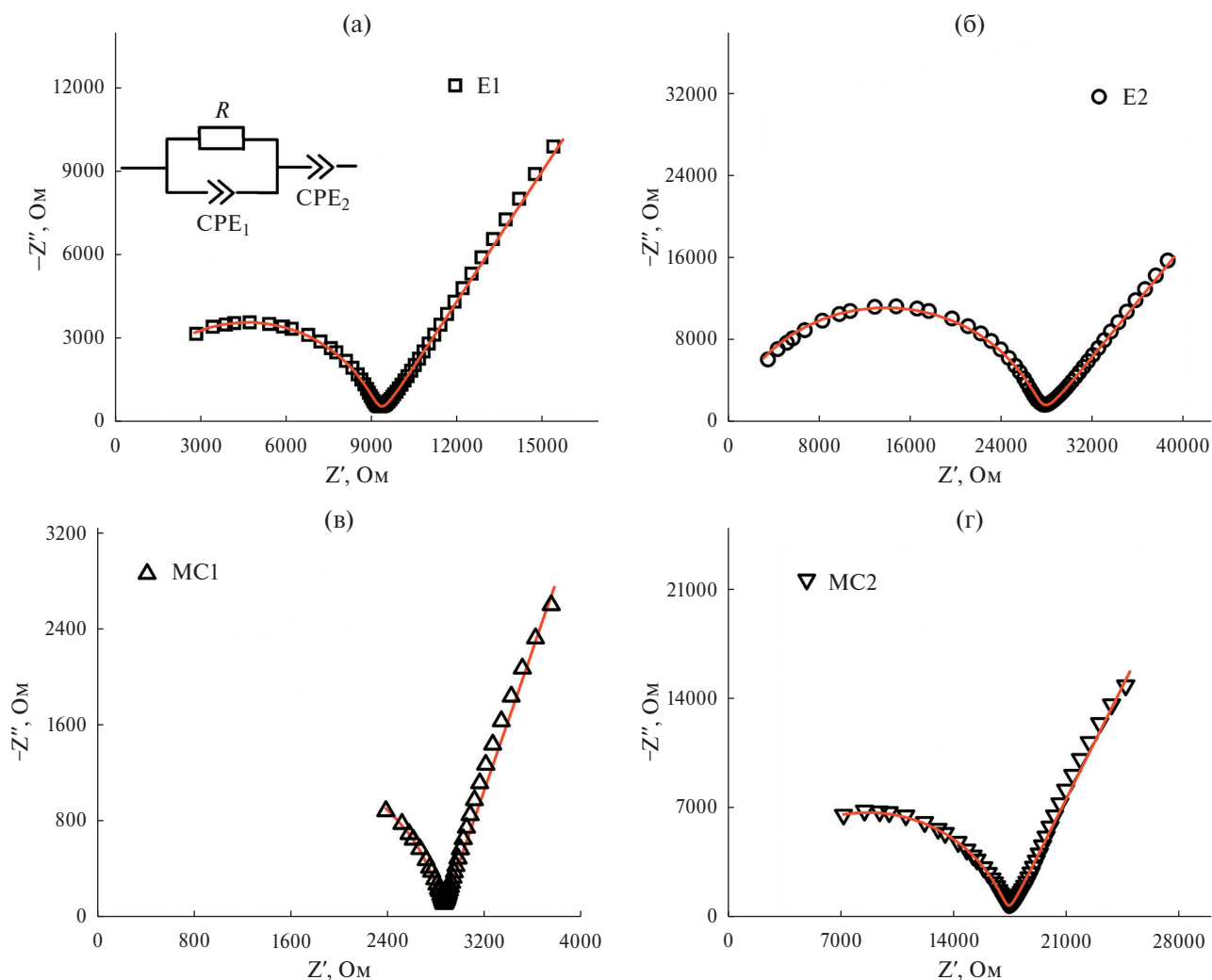


Рис. 6. Годографы импеданса образцов E1, E2, MC1 и MC2, полученные при 323 К, графики (а) – (г) соответственно. Точки – экспериментальные данные, линии – кривые, полученные для теоретических зависимостей, полученных для эквивалентной схемы, представленной на графике (а).

типа можно описать в рамках эквивалентной схемы, представленной на рис. 6а и включающей два последовательно соединенных импеданса: объемный импеданс и электродный импеданс. Объемный импеданс включает объемное сопротивление твердого электролита R и элемент постоянного угла (Constant Phase Element) CPE_1 , который соответствует неидеальной емкости образца и может быть представлен в виде $CPE_1 = Y_1 \omega^{n_1}$, где параметр $0 \leq n_1 \leq 1$ указывает на отклонение емкости от идеальной (при $n_1 = 1$). Электродный импеданс описывается элементом постоянного угла CPE_2 , значение которого определяется выражением $CPE_2 = Y_2 \omega^{n_2}$, где $0 \leq n_2 \leq 1$. При значении $n_2 = 0.5$ импеданс CPE_2 идентичен диффузионному импедансу Варбурга, характерному для систем с жидкими электролитами.

В табл. 2 приведены значения параметров эквивалентной схемы, полученные подгонкой для образцов E1, E2, MC1 и MC2, теоретические кривые представлены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 6. Видно, что выбранная эквивалентная схема достаточно хорошо описывает импеданс образцов. Анализ годографов импеданса показал, что при всех температурах на них присутствует только одна полуокружность, что указывает на отсутствие существенного вклада импеданса межзеренных границ в общий импеданс образцов.

На рис. 7 представлены графики температурных зависимостей удельной электропроводности исследованных образцов. На всех зависимостях можно выделить по два участка, описываемых уравнениями Аррениуса $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, линейных в аррениусовых координатах и характеризующихся различными значениями энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A . Наиболее выражена разница между низкотемпературным и высокотемпературным участками на графике электропроводности

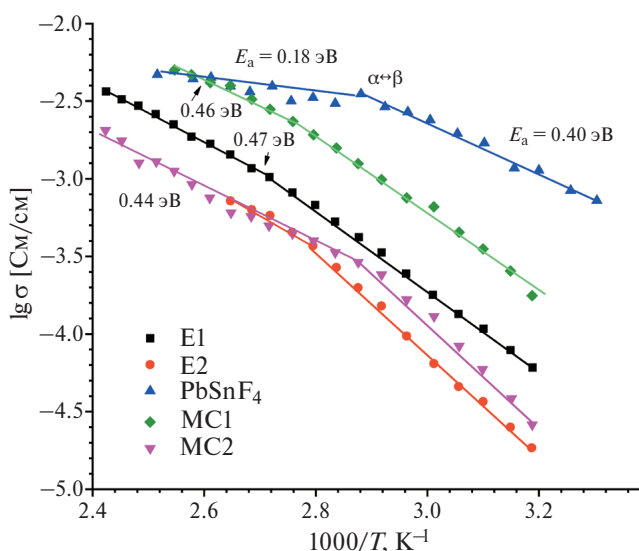


Рис. 7. Температурные зависимости удельной электропроводности исследованных образцов.

PbSnF₄, что связано с фазовым переходом из моноклинной α - в тетрагональную β -модификацию при 350 К. Изменение угла наклона температурной зависимости при фазовом переходе соответствует уменьшению энергии активации ионного переноса с 0.40 до 0.18 эВ (рис. 7).

Наиболее высокой электропроводностью из образцов, исследованных впервые, обладает образец флюоритовой структуры MC1. Излом на кривой электропроводности этого образца является наименее ярко выраженным. Проводимость этой фазы при температуре 390 К превышает проводимость PbSnF₄, составляя 5×10^{-3} См/см. Похожим образом, но несколько уступая проводимости образца MC1 (3.6×10^{-3} См/см при 410 К), ведет себя электропроводность эвтектического композита E1, полученного медленным охлаждением расплава эвтектического состава. Еще более низкие значения имеет удельная проводимость композитов E2 и MC2 (рис. 7). На температурных зависимостях электропроводности этих образцов при 360 и 350 К соответственно наблюдается

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 6а), рассчитанные подгонкой теоретических кривых под экспериментальные данные, полученные для образцов E1, E2, MC1 и MC2 при температуре 323 К

Параметры			Образец			
			E1	E2	MC1	MC2
R		Ом	9.26×10^3	2.74×10^4	2.84×10^3	1.73×10^3
CPE_1	Y_1	СмГц ^{-n₁}	3.94×10^{-10}	1.72×10^{-10}	6.34×10^{-11}	1.45×10^{-10}
	n_1		0.834	0.866	0.933	0.834
CPE_2	Y_2	СмГц ^{-n₁}	2.94×10^{-6}	2.20×10^{-6}	1.03×10^{-6}	1.05×10^{-6}
	n_2		0.638	0.597	0.791	0.714

излом, похожий на тот, который имеет место для PbSnF_4 .

Плохие механические свойства таблеток композита ЕЗ при нагревании не позволили провести соответствующие измерения, однако, учитывая данные ЯМР, можно предположить, что его проводимость уступает проводимости других образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии изучены ионная подвижность и ионная проводимость в композитах и твердом растворе с флюоритовой структурой, синтезированных в области эвтектики системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$. Исследована зависимость фазового состава, вида спектров ЯМР ^{19}F , величин ионной подвижности и проводимости от состава, метода получения и термической предыстории образца. Вид спектров ЯМР ^{19}F фторидов, содержащих Sn(II) , при низких температурах определяется анизотропией тензора магнитного экранирования и наличием диполь-дипольных взаимодействий фтора, которые могут быть смоделированы с помощью изотропного гауссова уширения. Величины анизотропии экранирования и положений центров тяжести спектров исследованных образцов, включая модельные соединения, достаточно близки между собой за исключением PbF_2 , для которого анизотропия практически отсутствует, и SnF_2 , спектр которого несколько смещен в область сильного магнитного поля.

Регистрация узкой компоненты в спектрах ЯМР ^{19}F композитов и твердого раствора, связанная с появлением локальной подвижности во фторидной подсистеме, наблюдается при температурах 200–220 К в зависимости от состава образца. Сопоставление данных ЯМР и импедансной спектроскопии позволяет предположить, что формирование в композите фазы SnF_2 отрицательно сказывается на характере ионной подвижности и проводимости образца. Трансляционная диффузия ионов фтора в исследованных образцах становится основным видом ионной подвижности при температурах 420–440 К. Наиболее высокой электропроводностью обладает впервые полученный флюоритовый твердый раствор состава $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$. Температурные зависимости электропроводности для композитов напоминают таковые для PbSnF_4 и PbSnF_4 , допированного фторидом щелочного металла [23], содержащий излом при 350–400 К, отвечающий фазовому переходу. Величины электропроводности композитов

при этом на 0.5–2 порядка уступают как PbSnF_4 , так и образцам в системе $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [23], а величины энергии активации для них заметно выше.

Величина удельной проводимости флюоритового твердого раствора $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$ (5×10^{-3} См/см при 390 К) позволяет рассматривать его в качестве основы для получения функциональных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания FWFN(0205)-2022–0004 Института химии ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров, П.П., Трубицын, М.Ю., Трновцева, В., Соболев, Б.П. Получение эвтектического композита в системе $\text{LiF} - \text{PbF}_2$. *Неорган. материалы*. 1992. Т. 28. № 10–11. С. 2215. [Fedorov, P.P., Trubitsyn, M.Y., Trnovtseva, V., and Sobolev, B.P. Obtaining the eutectic composition in the LiF-PbF_2 system, *Inorg. Mater.*, 1992. vol. 28, no. 10–11, p. 1805.]
2. Trnovcova, V., Fedorov, P.P., Barta, C., Labas, V., Melleshina, V.A., and Sobolev, B.P., Microstructure and physical properties of superionic eutectic composites of the LiF-RF_3 ($\text{R} = \text{rare earth element}$) system, *Solid State Ionics*, 1999, vol.119, p.173. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00500-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00500-1)
3. Maier, J. *Superionic solids and solid electrolytes* / Eds A.L. Lasker, S. Chandra. Academ. Press, 1989. P. 137–184.
4. Kumar, M., Yamada, K., Okuda, T., and Sekhon, S.S., Temperature dependence of ^{19}F NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors $\text{SnF}_2\text{--PbF}_2$ and $2\text{SnF}_2\text{--NH}_4\text{F}$ prepared by mechanical milling, *Phys. Status. Sol. (B)*, 2003, vol. 239, p. 432.
5. Uno, M., Onitsuka, M., Ito, Y., and Yoshikado, S., Synthesis and evaluation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ by mechanical milling, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2493.
6. Сорокин, Н.И., Федоров, П.П., Никольская, О.К. и др. Электрофизические свойства PbSnF_4 , полученного различными методами. *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37. С. 1378. [Sorokin, N.I., Fedorov, P.P., Nikol'skaya O.K., et al., Electrical Properties of PbSnF_4 Materials Prepared by Different Methods, *Inorg. Mater.*, 2001, vol. 37, p. 1178.]
7. Подгорбунский, А.Б., Синябрюхов, С.Л., Гнеденков, С.В., Гончарук, В.К., Кавун, В.Я., Усольцева, Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы $\text{SnF}_2\text{--MF}$.

- Вестник ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 12. [Podgorbunsky, A.B., Sinebrukhov, S.L., Gnedenkov, S.V., Goncharuk, V.K., Kavun, V. Ya., and Usoltseva, T.I., Effect of fluorides of the first group elements on the ionic conductivity of SnF_2 -MF system, *Vestnik DVO RAN* (In Russian), 2010, no. 5, p. 12.]
8. Слободюк, А.Б., Усольцева, Т.И., Гончарук, В.К., Кавун, В.Я. Образование и ионно-транспортные свойства твердых растворов на основе SnF_2 , допированного фторидом щелочного металла (по данным ЯМР). *Вестник ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 39. [Slobodyuk, A.B., Usoltseva, T.I., Goncharuk, V.K., and Kavun, V. Ya., Formation and ion transport properties of the solid solutions based on SnF_2 doped with alkali metal fluoride (according to the NMR data), *Vestnik DVO RAN* (In Russian), 2017, no. 6, p. 39.]
9. Бучинская, И.И., Федоров, П.П. Дифторид свинца и системы с его участием. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 404. [Buchinskaya, I.I. and Fedorov, P.P., Lead difluoride and related systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, vol. 73, p. 371.]
10. Федоров, П.П., Гончарук, В.К., Масленникова, И.Г., Телин, И.А., Глазунова, Т.Ю. Фазовая диаграмма системы PbF_2 - SnF_2 . *Журн. неорганической химии*. 2016. Т. 61. С. 252. [Fedorov, P.P., Goncharuk, V.K., Maslennikova, I.G., Telin, I.A., and Glazunova, T.Yu., Diagram of the PbF_2 - SnF_2 system., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, p. 239.]
11. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Слободюк, А.Б., Улихин, А.С., Телин, И.А., Гончарук, В.К. Ионная подвижность и электрофизические свойства твердых растворов в системах PbF_2 - SbF_3 и PbF_2 - SnF_2 - SbF_3 . *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 991. [Kavun, V. Ya., Slobodyuk, A.B., Telin, I.A., Goncharuk, V.K., Uvarov, N.F., and Ulikhin, A.S., Ionic mobility and electrophysical properties of solid solutions in PbF_2 - SbF_3 and PbF_2 - SnF_2 - SbF_3 systems, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 884.]
12. Ito, Y., Mukoyama, T., Ashio, K., Yamamoto, K., Suga, Y., Yoshikado, S., Julien, C., and Tanaka, T., Ionic conduction and crystal structure of β - $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x \approx 0.3$), *Solid State Ionics*, 1998, vol. 106, p. 291.
13. Lucat, C., Rhandour, A., Cot, L., and Reau, J.M., Conductivite de l'ion fluor dans la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$, *Solid State Commun.*, 1979, vol. 32, p. 167.
14. Сорокин, Н.И. Твердые электролиты на основе SnF_2 . *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. С. 1128. [Sorokin, N.I., SnF_2 -based solid electrolytes, *Inorg. Mater.*, 2004, vol. 40, p. 989.]
15. Perez, G., Vilminot, S., Granier, W., Cot, L., Lucat, C., Reau, J.-M. Portier, J., and Hagenmuller, P., About the allotropic transformation of PbSnF_4 , *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, p. 587.
16. Denes, G. and Madamba, M.C., Effect of preparation and impurities on the size and shapes of the crystallites and on the crystal symmetry of superionic PbSnF_4 , *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2000, vol. 580, p. 171.
17. Calandrino, R., Collin, A., Denes, G., Madamba, M.C., and Parris, J.M., Phase stability and properties of superionic PbSnF_4 as a function of the method of preparation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1997, vol. 453, p. 585.
18. Лундин, А.Г., Федин, Э.И. *ЯМР-спектроскопия*. М.: Наука, 1986, 224 с. [Lundin, A.G. and Fedin, E.I., *NMR Spectroscopy* (in Russian), Moscow: Nauka, 1986, 224 p.]
19. Абрагам, А. *Ядерный магнетизм*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 552 с. [Abragam, A., *The principles of nuclear magnetism*, Oxford: Clarendon Press, 1962, 599 p.]
20. Зеер, Э.П., Зобов, В.Е., Фалалеев, О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с. [Zeer, E.P., Zobov, V.E., and Falaleev, O.V., *New effects in NMR of polycrystals* (in Russian), Novosibirsk: Nauka, 1991, 184 p.]
21. Габуда, С.П., Гончарук, В.К., Кавун, В.Я., Куликов, А.П., Петровский, Г.Т. Определение структуры ближнего порядка фторцирконатных стекол по данным анизотропии химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F . *Докл. АН СССР*. 1987. Т. 296. № 5. С. 1150. [Gabuda, S.P., Goncharuk, V.K., Kavun, V.J., Kulikov, A.P., and Petrovskii, G.T., Determination of the short-range order structure of fluorozirconate glasses based on the anisotropy of chemical shifts of ^{19}F NMR signals, *Doklady Akademii Nauk SSSR* (In Russian), 1987, vol. 296, p. 1150.]
22. Slobodyuk, A.B., Kavun, V.Ya., Uvarov, N.F., Merkulov, E.B., and Polyantsev, M.M., NMR and complex impedance study of ionic motion in new $\text{Rb}_{0.4}\text{Bi}_{0.6-x}\text{In}_x\text{F}_{2.2}$ solid solutions with fluorite-type structure, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 360, p. 115545. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115545>
23. Кавун, В.Я., Рябов, А.И., Телин, И.А., Подгорбунский, А.Б., Синебрюхов, С.Л., Гнеденков, С.В., Гончарук, В.К. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированного фторидом щелочного металла по данным ЯМР и импедансной спектроскопии. *Журн. структур. химии*. 2012. Т. 53. № 2. С. 305. [Kavun, V. Ya., Ryabov, A.I., Telin, I.A., Podgorbunskii, A.B., Sinebryukhov, S.L., Gnedenkov, S.V., and Goncharuk, V.K., NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in PbSnF_4 doped with alkali metal fluoride, *J. Structur. Chem.*, 2012, vol. 53, no. 2, p. 290.]

УДК 544.653

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА Ag(I) НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Pd

© 2024 г. И. А. Белянская^a, М. Ю. Бочарникова^a, С. Н. Грушевская^a*,
О. А. Козадеров^a, А. В. Введенский^a, С. В. Канныкин^a

^aВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

*e-mail: sg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Оксид серебра (I) рассматривается как один из перспективных материалов для фотоэлектрохимических технологий, поскольку характеризуется оптимальным значением ширины запрещенной зоны, относительно невысокой стоимостью и широким спектром способов получения. Однако такие его характеристики, как квантовая эффективность, параметры морфологии и кристаллической структуры, требуют оптимизации, которую можно достичь, применяя наиболее подходящий способ получения материала. Одним из достаточно простых способов является анодное окисление серебра или его сплавов в щелочной среде, позволяющее получать оксидные фазы контролируемого состава и с прогнозируемыми свойствами за счет варьирования концентрации компонентов сплава и режима электролиза. Цель данной работы — выявление особенностей анодного формирования и определение фотоэлектрохимических характеристик оксида серебра (I) на сплавах серебра с палладием в деаэрированном 0.1 М КОН. Закономерности анодного формирования оксида Ag(I) на сплавах системы Ag-Pd с атомной долей палладия от 0.05 до 0.20 в деаэрированном 0.1 М КОН исследованы нестационарными электрохимическими методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии с синхронной регистрацией фототока и измерения фотопотенциала. Фазовый состав сплавов (альфа-фаза) определен по результатам рентгеновской дифрактометрии, химический состав — по результатам энергодисперсионного микроанализа. Фотоэлектрохимические параметры рассчитаны по результатам измерения фототока и фотопотенциала. Установлено, что оксид Ag(I), анодно сформированный на сплавах серебра с палладием, характеризуется *n*-типом проводимости и преобладанием донорных дефектов. На сплавах с относительно низкой концентрацией палладия (5 и 10 ат. %) формируется оксид Ag(I) с более высокой концентрацией дефектов, тогда как на сплавах с относительно высокой концентрацией палладия (15 и 20 ат. %) — с более низкой концентрацией дефектов, чем на серебре.

Ключевые слова: серебряно-палладиевые сплавы, оксид серебра, вольтамперометрия, хроноамперометрия, фототок, фотопотенциал

DOI: 10.31857/S0424857024060076, EDN: PUKUIN

ANODIC FORMATION AND PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Ag(I) OXIDE ON Ag-Pd SYSTEM ALLOYS

© 2024 I. A. Belyanskaya^a, M. Yu. Bocharnikova^a, S. N. Grushevskaya^a*,
O. A. Kozaderov^a, A. V. Vvedenskii^a, and S. V. Kannykin^a

^aVoronezh State University, Voronezh, Russia

*e-mail: sg@chem.vsu.ru

Silver(I) oxide is considered as one of the promising materials for photoelectrochemical technologies, since it is characterized by an optimal band gap, relatively low cost, and a wide range of production methods. However, its characteristics such as quantum efficiency, morphology and crystal structure parameters require optimization, which can be achieved by applying the most suitable method for obtaining the material. One of the fairly simple methods is the anodic oxidation of silver or its alloys in an alkaline medium, which makes it possible to obtain oxide phases with a controlled composition and predictable properties by varying the concentration of alloy components and electrolysis mode. The purpose of this work is to reveal the features

of anodic formation and to determine the photoelectrochemical characteristics of silver (I) oxide on silver alloys with palladium in deaerated 0.1 M KOH. The regularities of the anodic formation of Ag(I) oxide on alloys of the Ag-Pd system with an atomic fraction of palladium from 0.05 to 0.20 in deaerated 0.1 M KOH were studied by non-stationary electrochemical methods of cyclic voltammetry, chronoamperometry with synchronous recording of photocurrent, and measurement of photopotential. The phase composition of the alloys (α phase) was determined from the results of X-ray diffractometry. Chemical composition was determined by energy dispersive microanalysis. Photoelectrochemical parameters were calculated from the results of measuring the photocurrent and photopotential. It was established that the Ag(I) oxide anodically formed on silver-palladium alloys is characterized by n -type conductivity and the predominance of donor defects. On alloys with a relatively low concentration of palladium (5 and 10 at. %), Ag(I) oxide with a higher concentration of defects is formed, while on alloys with a relatively high concentration of palladium (15 and 20 at. %), with a lower concentration of defects than on silver.

Keywords: silver-palladium alloys, silver oxide, voltammetry, chronoamperometry, photocurrent, photopotential

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические системы обладают улучшенными характеристиками по сравнению с монометаллическими системами, и область их применения постоянно расширяется, в частности за счет перехода к наноразмерным материалам. Наночастицы сплавов проявляют более высокую активность по сравнению с монометаллическими наночастицами в процессах селективного окисления, фотокатализа и электрокатализа [1–3]. Одно из новых направлений применения бинарных сплавов — повышение электрокаталитических и фотокаталитических свойств полупроводниковых материалов за счет локального поверхностного плазмонного резонанса [2, 3]. Весьма перспективным в этих областях представляется сплав Ag-Pd за счет относительно низкой стоимости Ag и хороших каталитических характеристик Pd [4]. Благодаря способности эффективно поглощать водород сплавы Ag-Pd применяются как катализаторы катодной реакции выделения водорода, как эффективные материалы для очистки и хранения водорода [5–8]. Кроме того, материалы на основе сплавов системы Ag-Pd могут быть использованы в спиртовых и кислородно-водородных топливных элементах в качестве цельнометаллических газодиффузионных электродов, работающих в диапазоне низких температур, а также в процессах мембранного разделения изотопов водорода [9].

Характеристики сплавов существенно меняются, если их поверхность покрывается оксидной пленкой. Вместе с тем сами оксиды зачастую проявляют еще большую каталитическую активность, чем металлические системы, играют существенную роль в анодных и коррозионных процессах, а также применяются в современных нанoeлектрохимических и полупроводниковых технологиях [10–12]. Особое значение имеют металлоксидные системы. На основе модифицированных

благородными металлами полупроводниковых материалов создаются гетеропереходы Шоттки, оптические датчики и различного рода сенсоры.

Анодное формирование оксидов серебра и палладия на чистых металлах довольно хорошо изучено. Известно, что при анодном окислении серебра в щелочных растворах последовательно формируется сначала Ag_2O при потенциалах выше 0.4 В, который, в свою очередь, окисляется до продукта AgO при потенциалах выше 0.8 В [12]. Из-за низкой электропроводности Ag_2O энергия активации его окисления до AgO относительно высока.

Процессы анодного окисления палладия также исследуются на протяжении довольно долгого времени. Согласно [13–15], металлический палладий является термодинамически стабильным в водных растворах в широком диапазоне pH в отсутствие активных окислителей, восстановителей и комплексообразующих веществ. В щелочных растворах при потенциалах выше 0.070 В возможно образование гидроксида, оксида палладия или их смеси, поскольку разница между стандартными потенциалами их образования невелика.

В целом, данные об электрохимическом поведении поликристаллического палладия в кислых и щелочных растворах не столь обширны [16], прежде всего из-за невоспроизводимости качества поверхности при подготовке. Кроме того, основными проблемами являются поглощение водорода [17], образование высоковалентных оксидов, которые не могут быть полностью электрохимически восстановлены, и электрорастворение Pd, особенно в кислых растворах [18].

Электрохимическое поведение сплавов осложняется возможностью их селективного растворения, а также формированием оксидов обоих компонентов. Например, в [19] на анодной ветви вольтамперограммы, полученной на сплавах Au-Pd в кислом растворе в области потенциалов

до 1.5 В, наблюдается пик, соответствующий оксидообразованию AuO. Однако на катодной ветви четко определяются два пика, характеризующие восстановление оксидов AuO и PdO. Потенциал пика, отвечающего восстановлению оксида палладия, линейно зависит от состава сплава, пока атомная доля золота не превышает 60 ат. %. Превышение данной концентрации приводит к тому, что на поверхности сплава преобладают изолированные атомы Pd, и дальнейшее добавление золота уже не оказывает влияния на потенциал пика восстановления оксида палладия. Согласно данным [19], для сплавов палладия с золотом в кислой среде характерно явление селективного растворения, в результате которого атомы палладия переходят в раствор, а поверхностный слой сплава быстро обогащается золотом.

В щелочной среде на палладий-содержащих сплавах преобладают процессы оксидообразования. Так, при исследовании процесса катодного выделения водорода на сплавах системы обнаружено, что в водном деаэрированном растворе 0.1 М КОН циклические вольтамперограммы для палладия и его сплава, содержащего 80 ат. % серебра, имеют в целом схожий вид [6]. Скорость ионизации водорода на сплаве ниже, чем на чистом палладии. Дальнейшее увеличение содержания серебра в сплаве приводит к полному подавлению этого процесса. Для сплавов с содержанием серебра выше 70 ат. % пик тока ионизации водорода вообще не фиксируется. В области потенциалов 0.2–0.6 В, следующей за пиком ионизации водорода, на сплавах с высоким содержанием палладия обнаруживается размытый анодный пик, предположительно связанный с образованием оксидов палладия. С уменьшением содержания палладия в сплаве этот пик становится менее заметным, что, согласно [6], связано с наложением пика формирования оксида Ag(I) в данной области потенциалов. Действительно, при снижении концентрации палладия до 50 ат. % на вольтамперограммах сплавов четко выявляются пики окисления серебра при потенциалах около 0.5–0.6 В.

Таким образом, основное внимание при исследовании анодного оксидообразования на серебро- и палладий-содержащих сплавах уделяется условиям анодной реакции, способам предупреждения или стимулирования роста оксидов. Структурно-чувствительные свойства самих оксидных фаз, находящиеся в прямой зависимости от режима электролиза, состояния поверхности и химического состава электрода, как правило, остаются вне поля зрения. Тем не менее их экспериментальное определение, при-

чем *in situ*, возможно при помощи достаточно несложных фотоэлектрохимических измерений. Установление характера зависимости фотоэлектрохимических характеристик анодно сформированных оксидов от химического состава электрода и условий его анодного окисления может стать основой для разработки способов получения оксидных материалов с регулируемыми свойствами.

В данной работе электрохимические и фотоэлектрохимические исследования процесса анодного оксидообразования проведены в 0.1 М растворе КОН на сплавах системы Ag-Pd с относительно невысокой атомной долей палладия от 0.05 до 0.20. Последнее обстоятельство позволяет исключить влияние процессов с участием водорода и обеспечить условия преимущественного образования оксида серебра.

Цель данной работы — выявление особенностей анодного формирования и определение фотоэлектрохимических характеристик оксида серебра (I) на сплавах серебра с палладием в деаэрированном 0.1 М КОН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

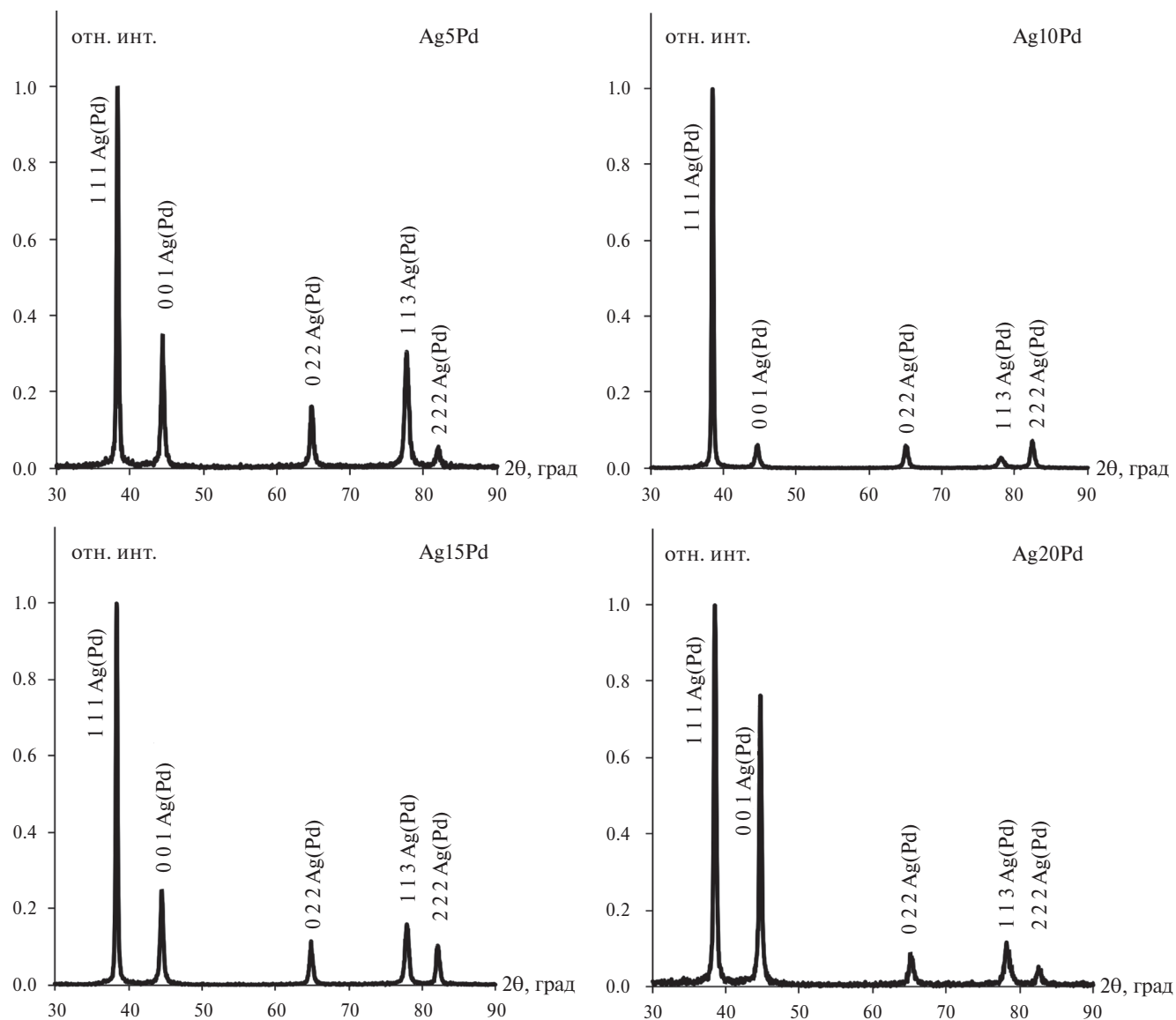
Исследования проведены на поликристаллическом серебре (99.99 ат. % Ag) и его сплавах с палладием (атомная доля $X_{Pd} \leq 0.20$). Электроды обозначаются как Ag5Pd, Ag10Pd, Ag15Pd, Ag20Pd согласно расчетной концентрации палладия в сплаве, составляющей 5, 10, 15 и 20 ат. %. Все они получены сплавлением серебра (чистота 99.99 ат. %) и палладия (чистота 99.99 ат. %). Количественный состав электродов подтвержден при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250¹ (табл. 1).

Данные о фазовом составе сплавов получены с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA¹ (Thermo Scientific; Швейцария). Тип сканирования — 2 θ -сканирование; начальный угол сканирования — 25°; конечный угол сканирования — 90°; шаг — 0.05°; непрерывный режим сканирования с длиной волны 1.540562 нм. На рентгеновских дифрактограммах сплавов системы Ag-Pd, представленных в относительных единицах, регистрируются пики, характеризующие различные кристаллографические ориентации альфа-фазы Ag(Pd) (рис. 1). Основой данной фазы является гранецентрированная

¹ Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Таблица 1. Элементный состав, параметр кристаллической решетки сплавов системы Ag-Pd и геометрическая площадь поверхности электродов

Сплав	X_{Pd} , ат. %	X_{Ag} , ат. %	a , Å	S , см ²
Ag5Pd	5.01 ± 0.01	94.99 ± 1.59	4.0803 ± 0.0001	0.60
Ag10Pd	9.81 ± 0.03	90.19 ± 1.52	4.0664 ± 0.0003	0.57
Ag15Pd	15.67 ± 0.05	84.33 ± 1.23	4.0561 ± 0.0002	0.56
Ag20Pd	20.51 ± 0.08	79.50 ± 1.02	4.0456 ± 0.0007	0.60

**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы сплавов системы Ag-Pd.

решетка серебра. Максимальная интенсивность на всех образцах наблюдается для пиков, характеризующих грань (111).

Сопоставление полученных результатов с рентгеновской дифрактограммой серебра (PDF2 00-004-0783 [20]) показывает постепенное смещение положения максимума (111) в направлении более высоких значений θ с рос-

том концентрации палладия в сплаве (рис. 2). Такое смещение соответствует уменьшению параметра решетки с уменьшением концентрации серебра в сплаве [21, 22]. Действительно, если для чистого серебра параметр решетки составляет 4.0862 Å (PDF2 00-004-0783), то параметры решетки, определенные для сплавов полнопрофильным методом Паули [23],

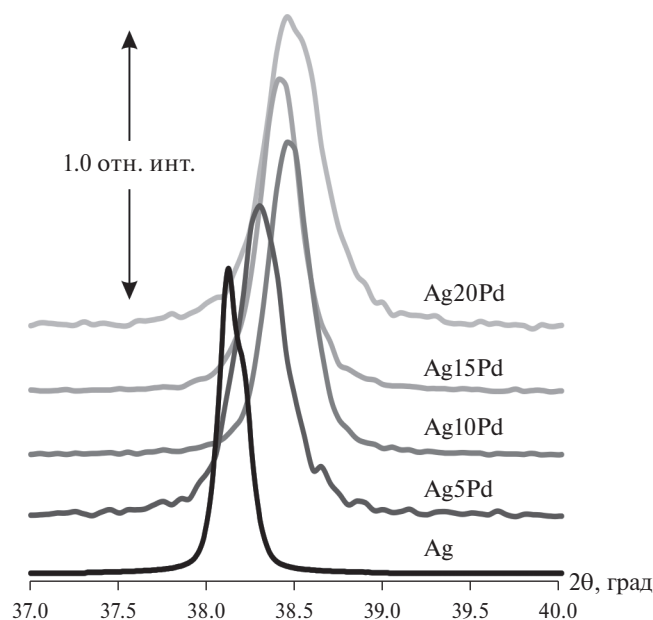


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм серебра и сплавов Ag-Pd.

заметно ниже (табл. 1). Значения параметра решетки снижаются с ростом концентрации палладия.

Все металлические образцы армированы в полимеризованную эпоксидную смолу. Геометрическая площадь S горизонтально ориентированной поверхности электродов составляет $0.56\text{--}0.60\text{ см}^2$ для сплавов (табл. 1) и 0.40 см^2 для чистого серебра. Перед каждым экспериментом проводилась механическая подготовка рабочей поверхности электродов, которая заключалась в шлифовке на наждачной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм , полировке на замше и обезжиривании изопропиловым спиртом.

В качестве рабочего раствора использовали 0.1 М КОН ($\text{pH } 12.89$) из химически чистых (х.ч.) реактивов и свежеприготовленной бидистиллированной воды. Сразу после приготовления раствор помещался в герметичную емкость для деаэрации х.ч. аргонem в течение 2 ч . Далее деаэрированный раствор поступал в герметичную ячейку для электрохимических измерений.

Электрохимические исследования проведены на потенциостате IPC-Compact (изготовлен в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва). Фотоэлектрохимические исследования выполнены при помощи потенциостата Compact-2015 Photo Edition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Национального Исследовательского Академического Университета им. Ж.И. Алферова РАН. Работа с потенциостатами и регистрация данных осуществ-

лялись при помощи персонального компьютера.

Все исследования проведены в трехэлектродной ячейке из оргстекла с неразделенными катодным и анодным отделениями. Ячейка оснащена двумя платиновыми электродами, один из которых используется как вспомогательный для поляризации электрода, другой — как электрод сравнения для регистрации фотопотенциала. Электродом сравнения служил оксидсеребряный электрод, изготовленный путем электрохимического окисления серебра в 0.1 М КОН в гальваностатическом режиме при $I = 5\text{ мА}$ в течение 20 мин . Потенциал такого электрода относительно стандартного водородного равен 0.430 В . Далее все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

В дно ячейки вставлена кварцевая пластина толщиной 1 мм , через которую осуществлялось импульсное облучение электрода. Кварц остается стабильным в течение длительного времени в условиях эксперимента, т. е. при комнатной температуре, достаточно низкой концентрации OH^- и низкой интенсивности освещения. Длительность импульса составляла 1 мкс , частота — 5 Гц , мощность освещения $P = 0.1\text{ мВт/см}^2$. Источник облучения — квазимонохроматический сверхъяркий светодиод фирмы “LIGITEK” с длиной волны 470 нм . Для удаления электромагнитных помех использовался металлический экран.

Рабочий электрод после механической подготовки катодно поляризовали в условиях естественного освещения при $E_c = -0.3\text{ В}$ в 0.1 М растворе КОН в течение 300 с для восстановления воздушно-окисных пленок и стандартизации состояния поверхности.

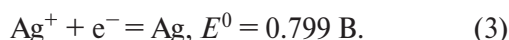
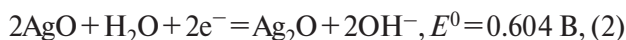
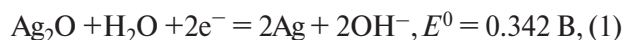
После катодной подготовки в условиях естественного освещения получали циклические вольтамперограммы на серебре и сплавах, осуществляя сканирование потенциала со скоростью 5 мВ/с от E_c до $E = 0.85\text{ В}$ и в обратном направлении в условиях естественного освещения.

Оксид серебра получали на серебре и сплавах после предварительной катодной подготовки при потенциалах, определенных по результатам анодной вольтамперометрии. Анодная поляризация осуществлялась в течение 1800 с при параллельной регистрации тока поляризации и фототока. Фототок представлен как разница между темновым током и током, генерируемым импульсным освещением электрода. По окончании анодной поляризации проводилось измерение фотопотенциала в течение 1800 с . Фотопотенциал представлен как средняя амплитуда изменения потенциала электрода, вызванного его импульсным освещением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Термодинамический анализ
электродных процессов на сплавах серебра*

Основные электрохимические процессы, протекающие на серебряном электроде в щелочной среде, можно ограничить следующим списком:



Расчет равновесных потенциалов проводится по уравнению Нернста для каждого из процессов (1)–(3):

$$E_{\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}/\text{OH}^-} = E_{\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}/\text{OH}^-}^0 + \frac{2.3 RT}{2 F} \lg \frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}}}{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{OH}^-}^2}, (4)$$

$$E_{\text{AgO}, \text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-} = E_{\text{AgO}, \text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 + \frac{2.3 RT}{2 F} \lg \frac{a_{\text{AgO}}^2}{a_{\text{Ag}_2\text{O}} a_{\text{OH}^-}^2}, (5)$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{2.3 RT}{F} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}. (6)$$

Активность OH^- -ионов в растворе 0.1 М КОН рассчитана с использованием значения коэффициента активности 0.756 [24]. Активность оксидных фаз равна единице согласно условиям стандартизации. Активность ионов серебра a_{Ag^+} в растворе принималась равной 10^{-6} , а активность серебра a_{Ag} варьировалась от единицы для чистого серебра до 0.8 для моделирования сплавов, содержащих различное количество серебра. В первом приближении предполагалось, что активность совпадает с атомной долей серебра в сплаве (0.95–0.80).

Согласно результатам расчетов (4)–(6), по мере уменьшения концентрации серебра в сплаве равновесные потенциалы процессов образования оксида Ag(I) , а также активного растворения серебра до ионов Ag^+ немного увеличиваются (табл. 2). Равновесные потенциалы процессов (1) и (3) связаны между собой через произведение растворимости гидроксида серебра. Тем не менее, для наглядности в таблице приведены потенциалы обоих процессов.

Смещение равновесного потенциала на сплаве с активностью серебра, равной 0.8, по отношению к равновесному потенциалу на серебре с единичной активностью, составляет лишь 5 мВ.

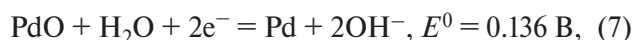
Таблица 2. Равновесные потенциалы E^0 (В) процессов (1)–(3), протекающих в 0.1 М КОН на серебре и его сплавах

Процесс a_{Ag}	(1)	(2)	(3)
1.00	0.411	0.673	0.445
0.95	0.412	0.673	0.446
0.90	0.413	0.673	0.448
0.85	0.415	0.673	0.449
0.80	0.416	0.673	0.451

Кроме того, в условиях крайне низкой концентрации ионов серебра в растворе равновесный потенциал процесса (3) может быть заметно ниже стандартного. Тем не менее, он остается выше равновесного потенциала процесса (1).

Равновесный потенциал процесса (2) не зависит от концентрации серебра в сплаве, так как рост оксида AgO осуществляется на подслое оксида Ag_2O .

Основные электрохимические процессы, протекающие на палладии в исследуемой области потенциалов от -0.30 до 0.85 В, связаны с образованием оксида или гидроксида:



На сплавах с более электроотрицательным компонентом, в данном случае с серебром, эти процессы могут протекать при потенциалах отрицательнее равновесных значений. Такой эффект возникает из-за нарушения принципа независимости протекания электрохимических реакций с участием компонентов сплава [25].

*Анодная вольтамперометрия
сплавов системы Ag-Pd*

Зависимости плотности тока от потенциала получены на серебре и сплавах в щелочном растворе при скорости сканирования 5 мВ/с (рис. 3). Формы вольтамперограмм на всех сплавах схожи: в достаточно широком диапазоне потенциалов ток остается практически нулевым, а при потенциалах выше 0.42 В регистрируется увеличение тока с последующим его выходом на максимум А1.

По мере увеличения концентрации палладия в сплаве потенциал максимума А1 смещается в область более положительных значений по сравнению с чистым серебром. Величины смещений составляют от 0.12 В для сплава с концентрацией серебра 95 ат. % до 0.24 В для сплава с концентрацией 80 ат. % (рис. 3). Это гораздо выше по сравнению с величинами смещений равновесных

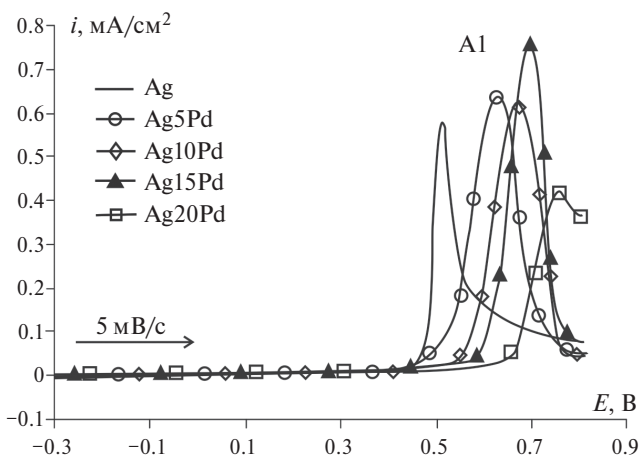


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы, полученные на серебре и его сплавах с палладием в деаэрированном 0.1 М КОН при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с.

потенциалов, рассчитанных по (4)-(6) (табл. 2). Таким образом, кинетические затруднения формирования оксида Ag(I) значительны и нарастают по мере уменьшения термодинамической активности серебра.

Сравнение формы вольтамперограмм сплавов с формой вольтамперограммы серебра позволяет заключить, что наблюдаемый максимум связан именно с ростом оксида Ag(I), но не палладия. Кроме того, в [6, 19] отмечается, что анодное формирование гидроксидов или оксидов палладия не характеризуется наличием отчетливых максимумов на вольтамперограммах.

Хроноамперометрия сплавов системы Ag-Pd

Потенциостатическое формирование оксида Ag(I) на серебре и сплавах осуществлялось при потенциалах $E_{Ag(I)}$, приведенных в табл. 3.

Полученные хроноамперограммы характеризуются резким начальным спадом анодного тока и дальнейшим медленным его понижением до довольно низкого стационарного уровня (рис. 4). Плотности тока на сплаве с максимальным содержанием палладия минимальны.

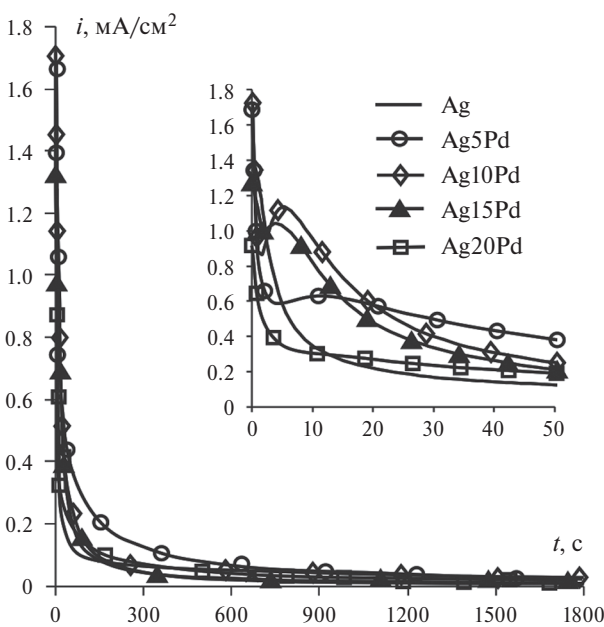


Рис. 4. Анодные хроноамперограммы на серебре и его сплавах с палладием в 0.1 М КОН за все время эксперимента и в области малых времен (вставка).

На сплавах, содержащих до 15 ат. % палладия, удается наблюдать нуклеационный максимум в начальный период регистрации хроноамперограмм, не превышающий 10 с (рис. 4, вставка). Время регистрации максимума уменьшается от 10 до 4 с с ростом концентрации палладия в сплаве от 5 до 15 ат. %. Ток в максимуме на сплаве с концентрацией палладия 10 и 15 ат. % выше, чем на сплаве с концентрацией 5 ат. %. Можно полагать, что на сплаве с концентрацией 20 ат. % палладия этот максимум тоже может быть зарегистрирован, но на еще более ранних этапах роста оксида, перекрывающихся с периодом заряжения двойного слоя.

Измерение фототока

Практически сразу после включения анодной поляризации на серебре и его сплавах с палладием генерируется анодный фототок (рис. 5). Положительные значения фототока свидетельствуют

Таблица 3. Структурные и оптические характеристики оксида Ag(I), анодно сформированного на серебре и сплавах системы Ag-Pd при $E_{Ag(I)}$

Электрод	$E_{Ag(I)}$, В	$\Phi_0 \times 10^{-14}$, фотон/(с·см ²)	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\alpha \times 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \times 10^{-16}$, см ⁻³	L_D , нм
Ag	0.56	3.37	0.84	3.06	75.25	3.96	17.79
Ag5Pd	0.60	2.24	0.80	13.98	16.47	96.93	3.59
Ag10Pd	0.65	2.36	1.13	13.50	17.06	107.13	3.42
Ag15Pd	0.68	2.41	1.11	1.11	207.93	0.79	39.84
Ag20Pd	0.72	2.24	0.79	1.38	167.46	1.35	30.40

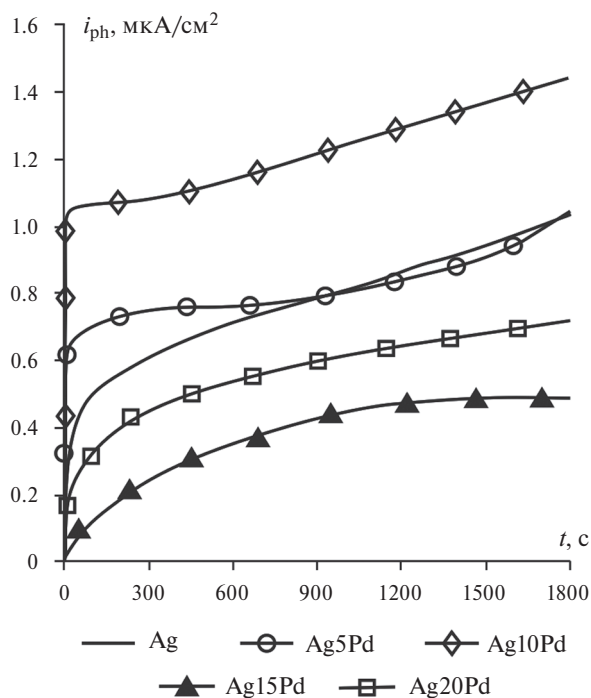


Рис. 5. Зависимость фототока от времени в режиме импульсного освещения поверхности серебра и его сплавов с палладием при анодной поляризации.

о появлении на поверхности электродов полупроводниковой оксидной фазы с n -типом проводимости. Если полагать, что основным продуктом окисления является оксид серебра (I), то такой тип проводимости обусловлен преобладанием донорных дефектов структуры, связанных с избыточными атомами серебра или недостатком атомов кислорода в кристаллической решетке оксида.

По мере увеличения времени поляризации, то есть по мере утолщения оксидной пленки, фототок в целом возрастает, стремясь к достижению некоторого стационарного уровня. Такая ситуация характерна для тонких полупроводниковых пленок с толщиной, не превышающей ширины области пространственного заряда (ОПЗ) [26]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0 (1 - R)(1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max} (1 - e^{-2\alpha L}). \quad (9)$$

Здесь $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, η — квантовый выход, $\Phi_0 = P/(h\nu S)$ — интенсивность освещения, α — показатель поглощения света, L — толщина оксидной пленки, f — коэффициент, характеризующий разницу в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе между фазой оксида и электролита, R — коэффициент

отражения света от этой границы, i_{ph}^{max} — максимальный фототок, который достигается в пленке с толщиной, равной ширине ОПЗ.

На сплавах с низким содержанием палладия (до 10 ат.%) фототок сопоставим или выше, чем на серебре. Дальнейшее повышение концентрации палладия в сплаве ведет к снижению фототока.

Можно предположить, что изменение характера зависимости фототока от концентрации палладия связано с изменением состава оксидной пленки. Если в процессе анодного окисления помимо оксида серебра формируется еще и оксид палладия, обладающий p -типом проводимости [27–29], то фиксируемый фототок представляет суперпозицию положительного и отрицательного фототоков. По мере нарастания концентрации палладия в сплаве могут увеличиваться количество его оксида на поверхности электрода и вклад катодной составляющей в общее значение фототока.

Расчет количественных параметров оксидов

Для получения количественных параметров формирующихся полупроводниковых оксидов необходимо в соответствии с (9) перестроить зависимость фототока от времени в координатах фототок — толщина. Для этого вначале получена зависимость толщины пленки от времени. Далее проведен расчет толщины оксидного слоя L по закону Фарадея в предположении образования единственного продукта — оксида Ag(I) — с его равномерным распределением по поверхности электрода и 90%-ным выходом по току [30–32]:

$$L = \Psi \frac{Mq}{zF\rho}, \quad (10)$$

где Ψ — выход по току; q — удельный анодный заряд (Кл/см²); $M = 232$ г/моль — молярная масса оксида Ag(I); $F = 96485$ Кл/моль — число Фарадея; $\rho = 7.14$ г/см³ — плотность оксида Ag(I) [33]. Сопоставление зависимостей толщины пленки и плотности фототока от времени позволило получить зависимости i_{ph} от L , которые для всех электродов удовлетворительно согласуются с теоретической моделью (9). Пример построения зависимости плотности фототока от толщины оксида и согласование экспериментальной зависимости (точки) с теоретически рассчитанной (сплошная линия) показан на рис. 6 для сплава с концентрацией палладия 20 ат. %.

Параметры i_{ph}^{max} и α сгенерированы в программе Table Curve 2.0. Толщина, отвечающая условию $i_{ph} = 0.99i_{ph}^{max}$ на полученной зависимости, по-

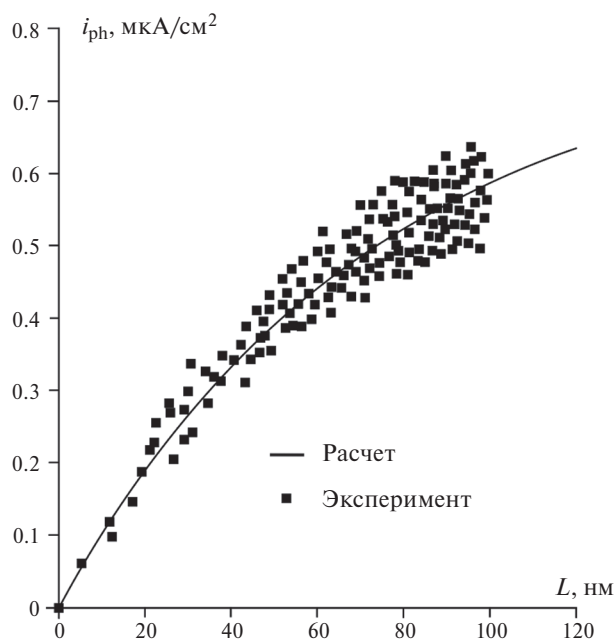


Рис. 6. Зависимость фототока от толщины пленки Ag₂O, сформированной на Ag₂₀Pd.

звояет оценить ширину области пространственного заряда W . Концентрация донорных дефектов N_D и дебаевская длина экранирования L_D определяются по их взаимосвязи с шириной ОПЗ:

$$N_D = \frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}|}{eW^2}, \quad (11)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N_D}}. \quad (12)$$

Здесь $\epsilon = 8.8$ — диэлектрическая проницаемость Ag₂O [34]; $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная; E — потенциал поляризации электрода; $E_{fb} = 0.33$ В — потенциал плоских зон Ag₂O [35]; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; $T = 298$ К — температура.

Комплекс рассчитанных структурно-зависимых параметров оксида Ag(I), сформированного на серебре и его сплавах с палладием, представлен в табл. 3. Зависимость максимального фототока i_{ph}^{max} в оксиде Ag(I) от объемной концентрации палладия в сплаве немонотонна. Минимальное значение этого параметра получено для оксида Ag(I), сформированного на сплаве с максимальной концентрацией палладия, а максимальное — для оксида Ag(I), сформированного на сплаве Ag₁₀Pd. Основной вклад в величину данного параметра вносит квантовая эффективность η , определенную роль играют коэффициент отражения света от границы оксид/раствор R

и коэффициент f , характеризующий скорость процессов с участием дырок.

Значения показателя поглощения света α в оксиде Ag(I) возрастают при переходе от чистого серебра к его низколегированным палладием сплавам (Ag₅Pd и Ag₁₀Pd), но снижаются почти на порядок при дальнейшем повышении концентрации палладия (Ag₁₅Pd и Ag₂₀Pd). Максимальная концентрация донорных дефектов N_D в оксидной пленке получена для сплава, содержащего 10 ат. % Pd. Соответственно, ширина ОПЗ и дебаевской зоны экранирования для этого сплава минимальны.

В оксидной пленке, сформированной на сплаве Ag₁₅Pd, наблюдается оптимальное соотношение основных параметров полупроводниковых материалов, например для фотоэлектрохимического разложения воды, а именно — минимальная концентрация дефектов при достаточно высоком значении фототока. Кроме того, ширина ОПЗ и протяженность дебаевской зоны экранирования для этого сплава максимальны. Оксидная пленка, сформированная на сплаве Ag₁₀Pd, также характеризуется определенными преимуществами по сравнению с пленкой, сформированной на чистом серебре, — значение максимального фототока и устойчивость в растворе. Однако для пленки на этом сплаве характерна и довольно высокая концентрация дефектов, что является неблагоприятным фактором при выборе материала для фотокатализатора.

В целом можно выделить две группы сплавов — с малым содержанием палладия (до 10 ат. %) и относительно высоким (от 15 до 20 ат. %). На поверхности первой группы сплавов формируются оксидные пленки с более высоким уровнем дефектности по сравнению с пленками Ag₂O на чистом серебре. На поверхности сплавов второй группы концентрация дефектов в оксиде Ag₂O меньше, чем в оксиде на серебре.

Измерение фотопотенциала

После отключения анодной потенциостатической поляризации на серебре и всех исследованных сплавах регистрируются отрицательные значения фотопотенциала, подтверждающие *n*-тип проводимости сформированной оксидной пленки (рис. 7).

Для чистого серебра наблюдается снижение абсолютного значения фотопотенциала во времени, что может указывать на уменьшение толщины анодно сформированной пленки оксида Ag(I) за счет ее химического растворения [31]. Но уже на сплаве с минимальным содержанием палладия

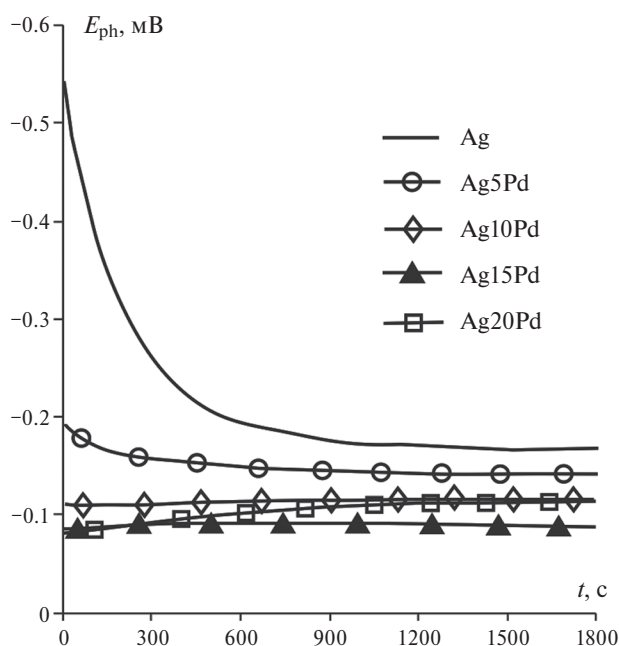


Рис. 7. Фотопотенциал в оксиде Ag_2O , сформированном на серебре и сплавах системы Ag-Pd.

тенденция к уменьшению фотопотенциала практически отсутствует, т. е. химическая устойчивость оксидной пленки повышается при увеличении в ней доли оксида палладия. Как начальные значения фотопотенциала оксидной пленки, так и его стационарные значения тем ниже, чем больше концентрация палладия в сплаве.

Наличие зависимости особенностей анодного формирования и структурно-чувствительных свойств анодно сформированных оксидов от химического состава сплава позволяет сделать заключение о преобладании прямого электрохимического маршрута их формирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксид Ag(I) , анодно сформированный в деаэрированном 0.1 М КОН на сплавах системы Ag-Pd с концентрацией палладия до 20 ат. %, характеризуется n -типом проводимости и преобладанием донорных дефектов структуры. С ростом концентрации палладия в сплаве потенциал образования оксида Ag(I) повышается. Не исключается и возможность образования оксида палладия.

На сплавах с относительно низкой концентрацией палладия (5 и 10 ат. %) формируются оксидные пленки с более высоким уровнем дефектности по сравнению с пленками на чистом серебре. На сплавах с относительно высокой концентрацией палладия (15 и 20 ат. %) формируются оксидные пленки с более низким уровнем дефектности, чем на серебре.

Толщина сформированных оксидных пленок не превышает ширину области пространственного заряда, а их химическая устойчивость повышается с ростом концентрации палладия в сплаве. Наличие зависимости свойств анодно сформированных оксидов от химического состава сплава позволяет сделать заключение о прямом электрохимическом окислении серебра как о преобладающем механизме их формирования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ Агапову Борису Львовичу за проведение энергодисперсионного микроанализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wan, C., Zhou, L., Sun, L., Xu, L., Cheng, D., Chen, F., Zhan, X., and Yang, Y., Boosting visible-light-driven hydrogen evolution from formic acid over $\text{AgPd}/2\text{D g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets Mott-Schottky photocatalyst, *Chem. Eng. J.*, 2020, vol. 396, 125229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125229>
2. Gellé, A., Jin, T., de la Garza, L., D. Price, G., V. Besteiro, L., and Moores, A., Applications of plasmon-enhanced nanocatalysis to organic transformations, *Chem. Rev.*, 2019, vol. 120, no. 2, p. 986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00187>
3. Zhang, X., Chen, Y.L., Liu, R.-S., and Tsai, D.P., Plasmonic photocatalysis, *Rep. Prog. Phys.*, 2013, vol. 76, 046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>
4. Bunluesak, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S., and Thongtem, T., Photodeposition of AgPd nanoparticles on Bi_2WO_6 nanoplates for the enhanced photodegradation of rhodamine B, *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, vol. 124, 108399. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108399>
5. Tang, J., Yamamoto, S., Koitaya, T., Yoshikura, Y., Mukai, K., Yoshimoto, S., Matsuda, I., and Yoshino-

- bu, J., Hydrogen adsorption and absorption on a Pd-Ag alloy surface studied using *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy under ultrahigh vacuum and ambient pressure, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 463, p. 1161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.078>
6. Родина, Н.Д., Морозова, Н.Б., Введенский, А.В. Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов Ag-Pd в щелочной среде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. Т. 22. С. 266. [Rodina, N.D., Morozova, N.B., and Vvedenskii, A.V., Kinetics of Atomic Hydrogen Evolution and hydrogen permeability of Ag-Pd alloys in an alkaline medium, *Condensed Matter and Interfaces*, 2020, vol. 22, p. 266.] <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>
7. Sharma, B. and Kim, J.-S., Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 40, p. 25446. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
8. Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J.-W., Pan, L., Zhang, X., and Zou, J.-J., Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Adv. Sci.*, 2018, vol. 5, 1700464. <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>
9. Petriev, I., Hydrogen permeability and catalytic characteristics of a palladium-silver membrane with a modified surface, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1758, 012029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1758/1/012029>
10. Galante, M.T., Sotelo, P., Hossain, M.K., Vali, A., Raamann, A., Longo, C., Macaluso, R.T., and Rajeshwar, K., Silver oxide-based semiconductors for solar fuels production and environmental remediation: a solid-state chemistry approach, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, no. 1, p. 87. <https://doi.org/10.1002/celec.201800885>
11. Parameswari, Raju and Qiliang, Li, Review – Semiconductor materials and devices for gas sensors, *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, 057518. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6e0a>
12. Pargar, F. and Koleva, D., Polarization behaviour of silver in model solutions, *Int. J. Struct. Civ. Eng. Res.*, vol. 6, no. 3, p. 172. <https://doi.org/10.18178/ijscer.6.3.172-176>
13. Shrestha, B.R., Nishikata, A., and Tsuru, T., Channel flow double electrode study on palladium dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 70, p. 42. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.023>
14. Dall'Antonia, L.H., Tremiliosi-Filho, G., and Jerkiewicz, G., Influence of temperature on the growth of surface oxides on palladium electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 502, no. 1–2, p. 72. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00505-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00505-2)
15. Lyon, S.B., Corrosion of Noble Metals, *Mater. Sci. Mater. Eng.*, 2010, vol. 3, p. 2205. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00109-8>
16. Erikson, H., Sarapuu, A., Alexeyeva, N., Tammeveski, K., Solla-Gullón, J., and Feliu, J.M., Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 329. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.074>
17. Bolzan, A.E., Phenomenological aspects related to the electrochemical behaviour of smooth palladium electrodes in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 380, p. 127. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03627-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03627-F)
18. Cuesta, A., Kibler, L.A., and Kolb, D.M., A method to prepare single crystal electrodes of reactive metals: application to Pd (hkl), *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 466, no. 2, p. 165. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00135-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00135-7)
19. Goosner, K. and Mizera, E., The anodic oxidation of gold + palladium alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 140, no. 1, p. 47. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(82\)85298-2](https://doi.org/10.1016/0368-1874(82)85298-2)
20. Gates-Rector, S. and Blanton, T., The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database, *Powder Diffr.*, 2019, vol. 34 (4), p. 352. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
21. Ruiz-Ruiz, V.-F., González-Olvera, R., Díaz-Pardo, R., Betancourt, I., Zumeta-Dubé, I., Díaz, D., Farfán, N., and Arellano-Jiménez, M.J., Mechanochemically obtained Pd-Ag nanoalloys. Structural considerations and catalytic activity, *Materialia*, 2018, vol. 4, p. 166. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.09.031>
22. José, A., Zeledón, Z., Stevens, M.B., Kasun Kalhara Gunasooriya, G.T., Gallo, A., Landers, A.T., Kreider, M.E., Hahn, C., Nørskov, J.K., and Jaramillo, T.F., Tuning the electronic structure of Ag-Pd alloys to enhance performance for alkaline oxygen reduction, *Nat. Commun.*, 2021, vol. 12, p. 620. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-20923-z>
23. Pawley, G.S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Cryst.*, 1981, vol. 14, p. 357. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>
24. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th edn)*, Haynes, W.M., Eds, Boca Raton London New York: CRC Press, 2014. 2704 p.
25. Маршаков, И.К., Введенский, А.В., Кондрашин, В.Ю., Боков, Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*, Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с. [Marshakov, I.K., Vvedenskii, A.V., Kondrashin V.Y., and Bokov, G.A., Anodic dissolution and selective corrosion of alloys (in Russian), Voronezh: Publishing house of Voronezh State University, 1988. 208 p.]
26. Ганжа, С.В., Максимова, С.Н., Грушевская, С.Н., Введенский, А.В. Формирование оксидов на меди в щелочном растворе и их фотоэлектрохимические свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47, № 2. С. 164. [Ganzha, S.V., Maksimova, S.N., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V.,

- Formation of oxides on copper in alkaline solution and their photoelectrochemical properties, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, vol. 47, no. 2, p. 191.] <https://doi.org/10.1134/S2070205111020080>
27. Chien-Jung, Huang, Fu-Ming, Pan, Hsiu-Ying, Chen, and Li-Chang, Growth and photoresponse study of PdO nanoflakes reactive-sputter deposited on SiO₂, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, 053105. <https://doi.org/10.1063/1.3476567>
28. Chiang, Y.-J. and Pan, F.-M., PdO nanoflake thin films for CO gas sensing at low temperatures, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 15593. <https://doi.org/10.1021/jp402074w>
29. Ryabtsev, S.V., Ievlev, V.M., Samoylov, A.M., Kushev, S.B., and Soldatenko, S.A., Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection, *Thin Solid Films*, 2017, vol. 636, p. 751. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
30. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Введенский, А.В. Определение некоторых структурно-чувствительных характеристик наноразмерного анодного оксида Ag(I) по данным спектроскопии фотопотенциала. *Защита металлов*. 2007. Т. 43. № 6. С. 652. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V., Determining some structure-sensitive characteristics of nano-sized anodic Ag(I) oxide from photopotential spectroscopy, *Protection of Metals*, 2007, vol. 43, no. 6, p. 591.] <https://doi.org/10.1134/S0033173207060124>
31. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Введенский, А.В. Анодное формирование и свойства полупроводниковых нанопленок Ag₂O на монокристаллах серебра. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007. Т. 9. № 1. С. 53. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V., Anodic formation and properties of Ag₂O semiconductor nanofilms on silver monocrystals, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* (in Russian), 2007, vol. 9, no. 1, p. 53.]
32. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Ганжа, С.В., Введенский, А.В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag (I). Ч. 1. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., Ganzha, S.V., and Vvedenskii, A.V., Effect of the crystal face orientation and alloying with gold on the properties of thin anodic films of Ag(I) oxide: I. Photocurrent, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, no. 5, p. 501.] <https://doi.org/10.1134/S2070205109050013>
33. *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементо-органических соединений*, С.-Пб.: АНО НПО "Мир и Семья", 2002. 1280 с. [*New Handbook of Chemist and Technologist. Basic properties of inorganic, organic and organoelement compounds* (in Russian), Saint Petersburg: ANO SEO "Mir i Sem'ya", 2002. 1280 p.]
34. *Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность*, С.-Пб.: НПО "Профессионал", 2006. 1464 с. [*New Handbook of Chemist and Technologist. General information. Structure of substances. Physical properties of the most important substances. Aromatic compounds. Chemistry of photographic processes. Nomenclature of organic compounds. Technique of laboratory works. Fundamentals of technology. Intellectual property* (in Russian), Saint Petersburg: SEO "Professional", 2006. 1464 p.]
35. Jiang, Z.Y., Huang, S.Y., and Qian, B., Semiconductor properties of Ag₂O film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, no. 16, p. 2465. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\) E0149-I](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94) E0149-I)

НЕКРОЛОГ

**ПАМЯТИ
ВЕРЫ АЛЕКСАНДРОВНЫ БОГДАНОВСКОЙ
10.09.1942–05.05.2024**



5 мая 2024 года на 82-м году ушла из жизни Вера Александровна Богдановская — известный ученый в области электрохимии, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН.

Вера Александровна поступила в целевую аспирантуру Института электрохимии АН СССР в 1968 году, а в 1972 году была зачислена в лабораторию топливных элементов и хемосорбционных процессов. При непосредственном участии

В. А. Богдановской, исключительно талантливого и настойчивого ученого, развивались такие научные направления как электрокатализ и биоэлектрокатализ, электрокаталитические процессы в топливных элементах, электрохимических сенсорах и биосенсорах.

Глубокие знания и живой интерес к исследуемой проблеме, умение увидеть ее с неожиданной стороны, научная интуиция, исключительная работоспособность, принципиальность и доброжелательность привлекали к ней людей разных поколений, которым она отдавала свой талант ученого и педагога.

Ею получены пионерские результаты по биоэлектрокатализу в условиях прямого переноса электрона между электродом и активным центром фермента. Это открытие положило начало развитию нового направления исследований по использованию биокатализаторов в электрокатализе. С ее участием в лаборатории разработана, синтезирована и всесторонне исследована серия триметаллических катализаторов PtCoCr, и впервые в работах по топливным элементам в России проведены исследования по их созданию с анионпроводящим электролитом.

Вера Александровна — автор более 300 научных работ, соавтор монографии “Электрохимия порфиринов” и ряда патентов.

Кончина Веры Александровны Богдановской — большая потеря для российской науки, Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН и ее многочисленных коллег.

*В. Н. Андреев, О. В. Батищев,
М. А. Воротынецев, А. Д. Давыдов,
Т. Л. Кулова, А. М. Скундин*